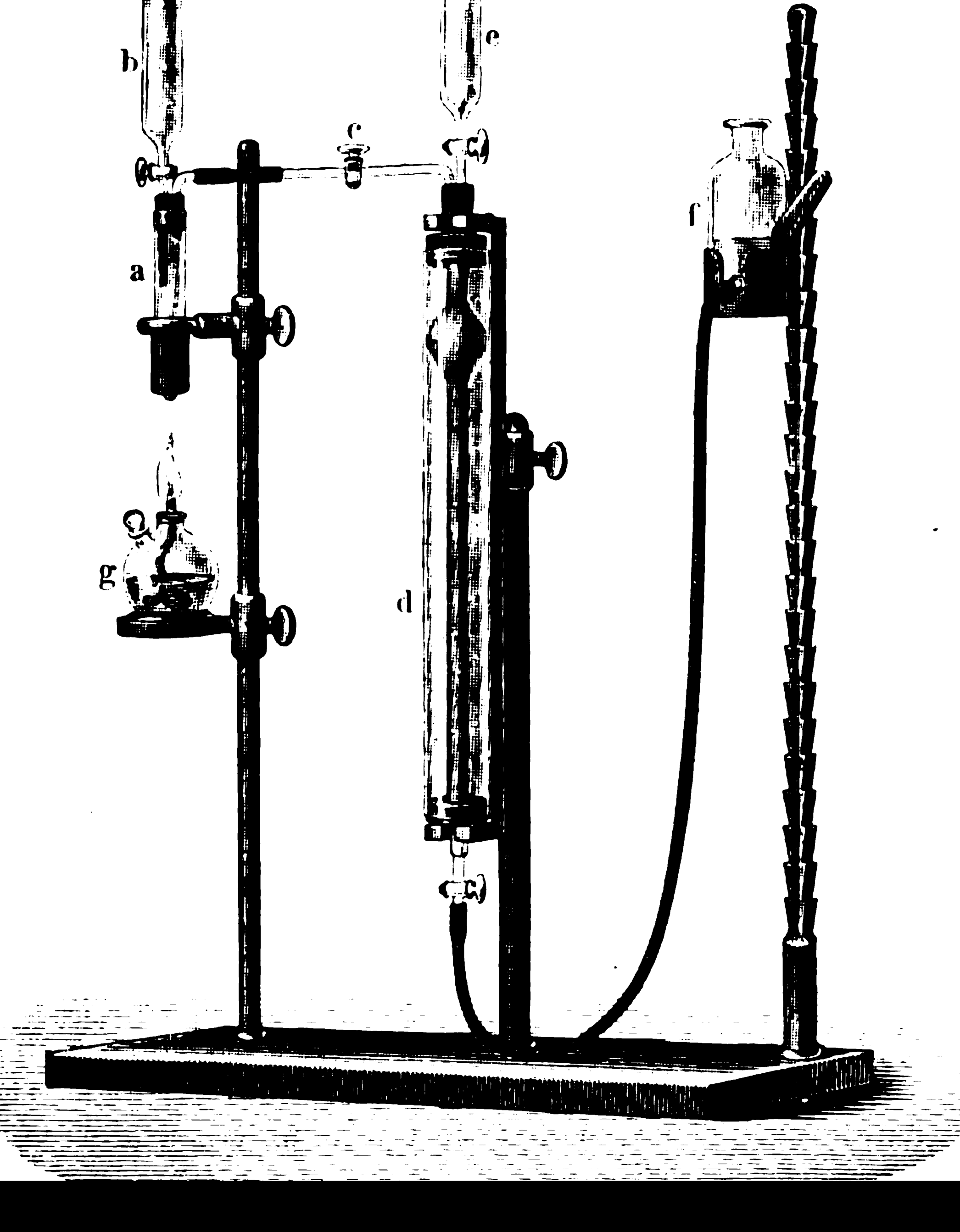
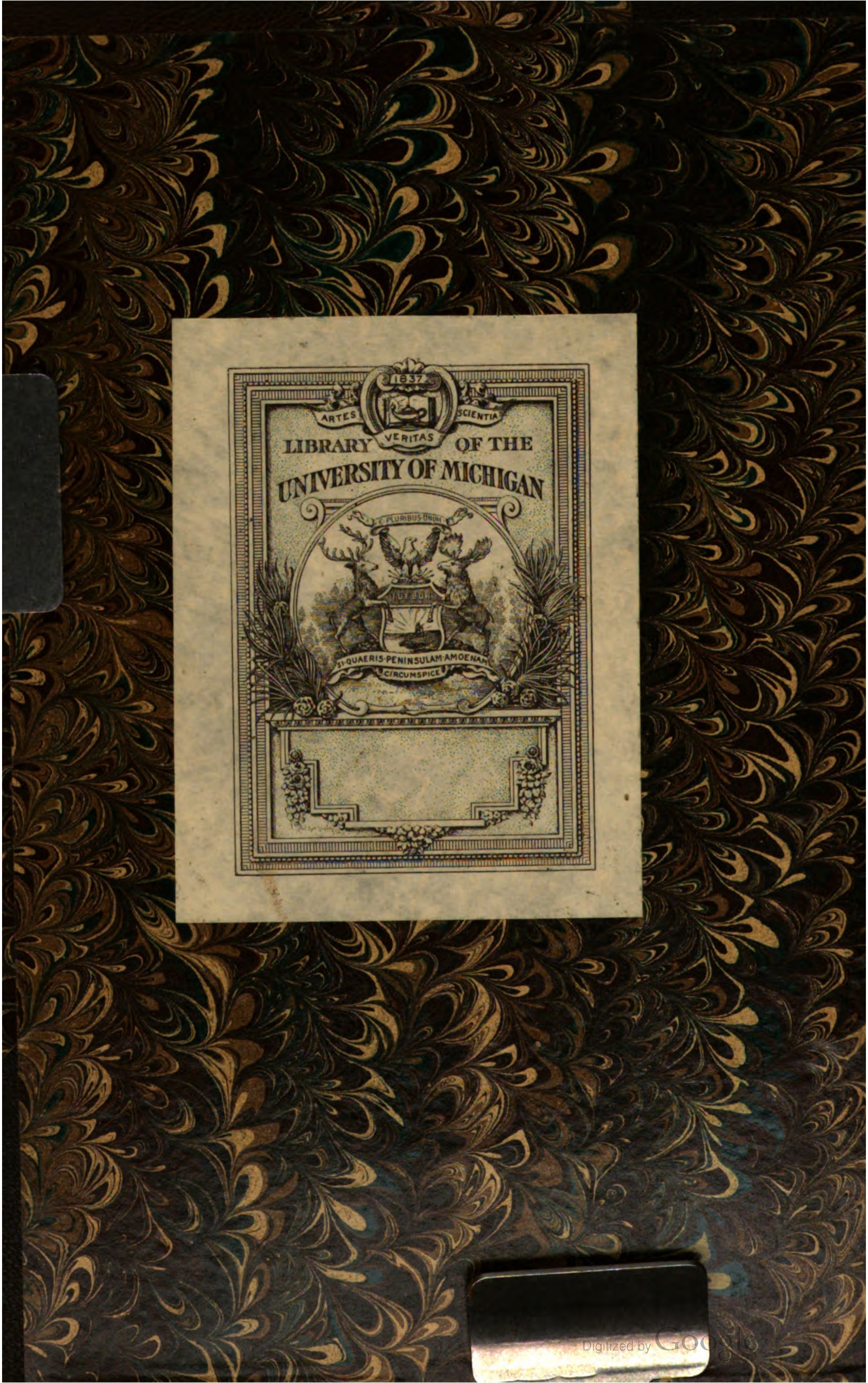
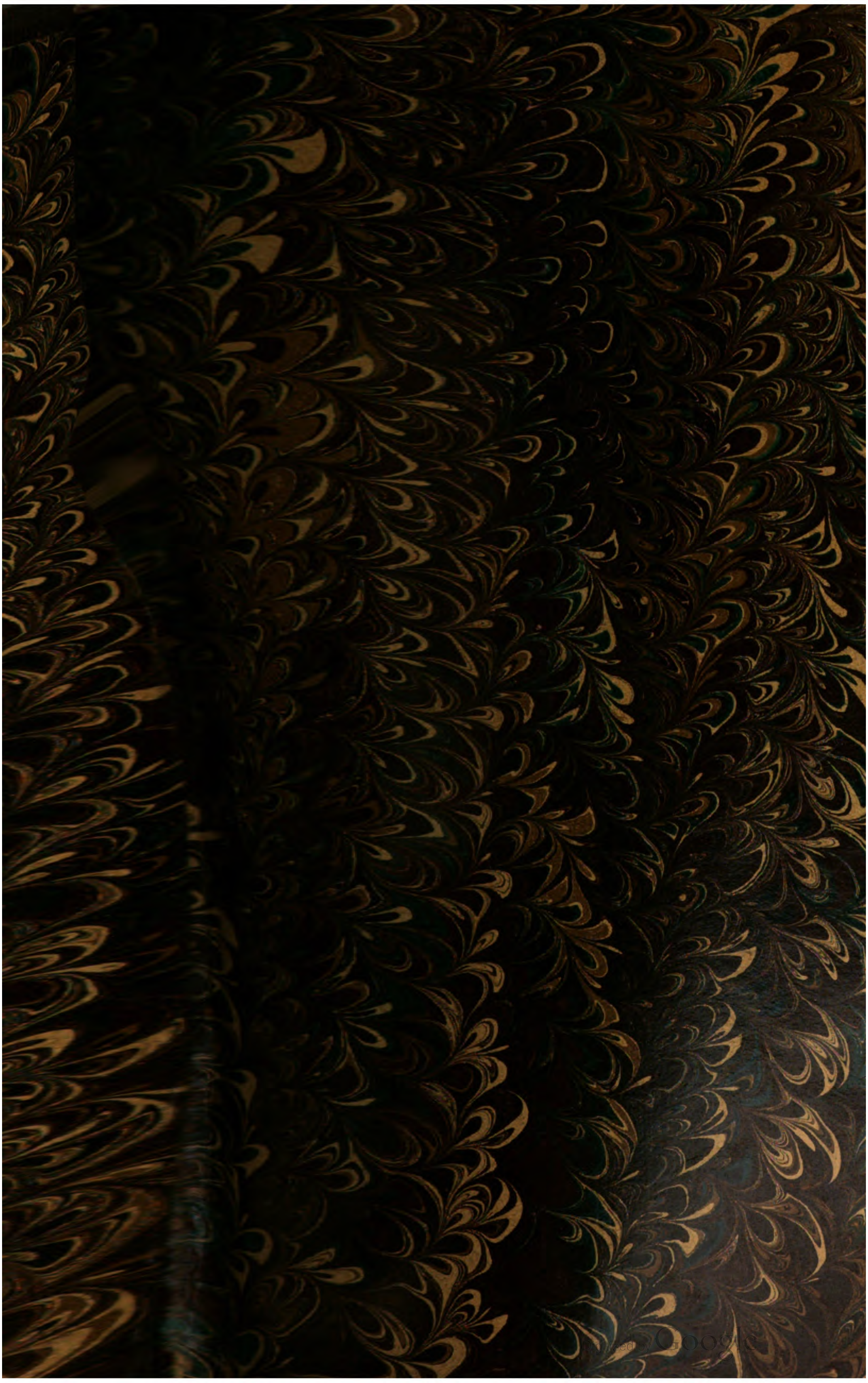


Ausführliches Hundbuch der Eisenhüttenkunde

Hermann Wedding


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



AUSFÜHRLICHES HANDBUCH

DER

EISENHÜTTENKUNDE

GEWINNUNG UND VERARBEITUNG DES EISENS

IN

THEORETISCHER UND PRAKTISCHER BEZIEHUNG

UNTER BESONDERER

BERÜCKSICHTIGUNG DER DEUTSCHEN VERHÄLTNISSE

ERSTER BAND

ALLGEMEINE EISENHÜTTENKUNDE

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

AUSFÜHRLICHES HANDBUCH
DER
EISENHÜTTENKUNDE

GEWINNUNG UND VERARBEITUNG DES EISENS
IN
THEORETISCHER UND PRAKTISCHER BEZIEHUNG
UNTER BESONDERER
BERÜCKSICHTIGUNG DER DEUTSCHEN VERHÄLTNISSE

VON

Dr. HERMANN WEDDING
Königl. Preussischem Geheimen Bergrath

ZWEITE
VOLLKOMMEN UMGEARBEITETE AUFLAGE VON DES VERFASSERS
BEARBEITUNG VON
„Dr. JOHN PERCY'S
METALLURGY OF IRON AND STEEL"

IN DREI BÄNDEN

MIT ZAHLREICHEN HOLZSTICHEN, PHOTOTYPISCHEN-ABBILDUNGEN
UND LITHOGRAPHIRTEN TAFELN

ERSTER BAND
ALLGEMEINE EISENHÜTTENKUNDE

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1891

VORREDE.

Als ich es im Jahre 1863 unternahm, dem Wunsche meines inzwischen verstorbenen, unvergesslichen Freundes, Dr. John Percy, folgend, dessen classisches Lehrbuch der Eisenhüttenkunde zu übersetzen, fehlte mir der Einblick in die mit der Aufgabe verbundene Schwierigkeit, ein für den deutschen Eisenhüttenmann geeignetes Werk durch einfache Uebersetzung zu schaffen.

Der erste Theil des deutschen Werkes gestaltete sich demgemäss zwar als eine nur mit Ergänzungen versehene Uebersetzung, aber schon mit dem Beginn des zweiten Theiles stellte sich die Nothwendigkeit einer selbstständigen Bearbeitung heraus, um deutschen Verhältnissen mehr gerecht zu werden, als es der englische Verfasser trotz meiner Unterstützung nach dieser Richtung bei der Zusammenstellung seines Werkes vermocht hatte. Bei der Bearbeitung des dritten Bandes blieb schliesslich nichts mehr von dem Urwerk übrig, als der Name.

Nach einer zwölfjährigen Arbeit war das dreibändige Werk abgeschlossen; aber der unaufhaltsame Fortschritt des Eisenhüttenwesens machte bald Ergänzungen nöthig, welche 1884 und 1888 folgten.

Immer fühlbarer wurden indessen die Lücken, namentlich in den beiden ersten Bänden; hatte doch die Kenntniss von den Verbindungen des kohlenstoffhaltigen Eisens mit anderen Elementen bedeutende Fortschritte gemacht, die Anwendung der Wärmelehre auf die Vorgänge im Eisenhüttenwesen ganz neue Gesichtspunkte eröffnet, die Untersuchung des Eisens auf physikalischem und chemischem Wege unerwartete Aufschlüsse geliefert. Dabei waren in der Technik neue Verfahren und Vorrichtungen erdacht worden,

welche es gestatteten, ungeheure Massen Eisen in kurzer Zeit herzustellen und dabei doch den von den Verbrauchern des Eisens von Jahr zu Jahr gesteigerten Anforderungen an die Eigenschaften des Metalls zu entsprechen.

Unter diesen Umständen konnte ich es mit Freuden begrüssen, dass durch die Nothwendigkeit einer zweiten Auflage die Gelegenheit zu einer völligen Neubearbeitung der Eisenhüttenkunde geboten und dadurch die Möglichkeit gewährt wurde, nicht nur den Inhalt auf den Standpunkt unserer gegenwärtigen Kenntnisse zu führen, sondern auch die Anordnung des reichen Stoffes den heutigen Anforderungen an eine wissenschaftliche Technologie, von der die Eisenhüttenkunde ein Theil ist, anzupassen.

Berlin, im Juli 1891.

Dr. H. Wedding.

INHALTSVERZEICHNISS

DER

ERSTEN LIEFERUNG DES ERSTEN BANDES.

Erster Band.

Allgemeine Eisenhüttenkunde.

Einleitung.

Erstes Buch.

Die Eigenschaften des Eisens.

Erster Abschnitt.

Das Eisenmetall.

Zweiter Abschnitt.

Das technisch verwerthete Eisen und dessen Benennung.

Dritter Abschnitt.

Eisen und Kohlenstoff.

Vierter Abschnitt.

Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Fünfter Abschnitt.

Einfluss des Mangans auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Sechster Abschnitt.

Einfluss des Mangans und Siliciums auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Siebenter Abschnitt.

Einfluss des Phosphors auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Achter Abschnitt.

Einfluss des Phosphors auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen und gleichzeitig silicium- und manganhaltigen Eisens.

Neunter Abschnitt.

Einfluss des Schwefels auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Zehnter Abschnitt.

Gleichzeitiger Einfluss von Schwefel und Phosphor auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Elfter Abschnitt.

Einfluss des Schwefels auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen und gleichzeitig mangan- und siliciumhaltigen Eisens.

Zwölfter Abschnitt.

Einfluss des Arsens und des Antimons auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Dreizehnter Abschnitt.

Einfluss des Kupfers auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Vierzehnter Abschnitt.

Einfluss von Blei und Wismuth auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Fünfzehnter Abschnitt.

Einfluss von Nickel und Kobalt auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Sechzehnter Abschnitt.

Einfluss des Zinks auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Siebzehnter Abschnitt.

Einfluss von Zinn auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Achtzehnter Abschnitt.

Einfluss von Titan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium und Tantal auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Neunzehnter Abschnitt.

Einfluss der Edelmetalle auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Zwanzigster Abschnitt.

Einfluss der Metalle der Alkalien und Erden auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Einundzwanzigster Abschnitt.

Eisen und Sauerstoff.

Zweiundzwanzigster Abschnitt.

Einfluss von Stickstoff auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Dreiundzwanzigster Abschnitt.

Einfluss von Wasserstoff auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Vierundzwanzigster Abschnitt.

Einfluss von Kohlenoxyd und Kohlensäure auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Fünfundzwanzigster Abschnitt.

Rückblick auf den Einfluss fremder Elemente auf die Eigenschaften des kohlenhaltigen Eisens.

Zweites Buch.

Die Prüfung des Eisens.

I. Die Methoden zur physikalischen Prüfung des Eisens.

Erster Abschnitt.

Einleitung.

Zweiter Abschnitt.

Hülfsmittel zur Prüfung.

Dritter Abschnitt.

Methoden der Prüfung.

Vierter Abschnitt.

Besondere Beobachtungen bei der Prüfung.

Fünfter Abschnitt.

Anwendung der Prüfungsmethoden.

ERSTER BAND.

ALLGEMEINE EISENHÜTTENKUNDE.

EINLEITUNG.

Im gediegenen Zustande kommt das Eisenmetall auf der Erde nur in sehr unbedeutenden Mengen vor. Es muss daher aus den natürlichen Vorkommnissen, den Eisenerzen, künstlich dargestellt werden. Die Lehre von der Darstellung des Eisens aus seinen Erzen ist der Gegenstand der Eisenhüttenkunde.

Kein Metall hat eine solche Bedeutung für den Bildungszustand der Menschen, kein Metall ist so unentbehrlich im Haushalte der Völker, kein Metall findet eine so mannigfache Anwendung, wie das Eisen, kein Gewerbe beschäftigt eine solche Anzahl von Händen, wie die Erzeugung und Verarbeitung des Eisens; aber auch kein Zweig der menschlichen Thätigkeit erfordert einen gleichen Umfang von Kenntnissen und Geschicklichkeit.

Nicht das reine Metall findet in der Technik Verwendung, sondern stets nur die Legirung von Eisen mit Kohlenstoff; Menge und Art des Kohlenstoffs bedingen die mannigfachen Eigenschaften, welche ebenso viele Arten der Benutzung gestatten. Andere Elemente, welche dem kohlenstoffhaltigen Eisen hinzutreten, ändern oft schon in so geringen Mengen, dass sie nur schwierig nachweisbar sind, die Eigenschaften vollständig, machen das Eisen für einen Zweck werthvoll, für den anderen unbrauchbar. Die Art der Bearbeitung ruft dann in jedem Falle noch weitere Veränderungen hervor.

Der Eisenhüttenmann muss diejenigen Eigenschaften des Eisens kennen, die der Verwender desselben braucht. Er muss wissen, welche Elemente und welche Mengen derselben, welche Bearbeitungsverfahren dem Eisen die gewünschten Eigenschaften ertheilen. Hierüber giebt das erste, die Eigenschaften des Eisens umfassende Buch Auskunft.

Ob das Eisen die gewünschten physikalischen Eigenschaften und die dazu erforderliche chemische Beschaffenheit besitze, kann nur durch Proben festgestellt werden. Hierzu leitet das zweite Buch, welches die Prüfung des Eisens behandelt, an.

Sind die erforderlichen Eigenschaften des Eisens bekannt, weiss man auch, wie sie zu ermitteln sind, so bleibt noch die Frage offen, wie

sich durch Einführung oder Ausscheidung der diese Eigenschaften herbeiführenden oder sie verhindernden Elemente das gewünschte Eisen erzeugen lässt und welcher Bearbeitungsart es unterliegen muss, um den Anforderungen der Verwendungsart zu entsprechen. Das lehrt das dritte Buch des ersten Bandes.

Hiermit sind sodann die Grundlagen gegeben, um in den folgenden praktischen Theilen die Verfahren und Vorrichtungen schildern und besprechen zu können, welche zur Eisenerzeugung führen. Auf diese Weise wird es möglich sein, nicht nur die früheren und die gegenwärtig in Gebrauch stehenden Verfahren und Vorrichtungen zu prüfen, sondern auch die Wege festzustellen, auf denen weitere Fortschritte gemacht werden können.

ERSTES BUCH.

DIE EIGENSCHAFTEN DES EISENS.

Die Eigenschaften des Eisens sind zwar in erster Linie von der Natur des Eisenelementes abhängig; sie werden aber durch Zutritt anderer Elemente so erheblich verändert, dass die einzelnen in der Technik verwendeten Eisenarten oft abweichendere Eigenschaften unter einander haben, als selbst verschiedene Elemente zeigen.

Das an sich für die Technik fast werthlose reine Eisenmetall erhält erst die für seine mannigfache Benutzung unentbehrlichen Eigenschaften durch Kohlenstoff. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens erleiden wieder erhebliche Abänderungen durch andere Elemente.

Die Erörterung der Eigenschaften des reinen Eisens und des kohlenstoffhaltigen Eisens und der Einwirkung anderer Elemente auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens bildet den Inhalt des ersten Buches.

ERSTER ABSCHNITT.

DAS EISENMETALL.

Bezeichnung des Eisens.

Das Eisen wird in der Chemie durch Fe (die Anfangsbuchstaben vom lateinischen Ferrum) bezeichnet. Dem Zeichen Fe entspricht das Atomgewicht = 56 und das Aequivalent = 28.

Die Alchymisten hatten dem Eisen das Zeichen des Mars ♂ gegeben, und dieses Zeichens bedienen wir uns in der Eisenhüttenkunde, um eine unbestimmte Menge von Eisen zu bezeichnen.

Wenn z. B. FeO bedeutet, dass auf ein Atom Eisen oder 56 Gewichtstheile ein Atom Sauerstoff oder 16 Gewichtstheile kommen, so heisst ♂O, dass zu einem Atom Sauerstoff eine ungemessene, meist sehr überwiegende Menge Eisen gehört. Das bei dem Bessemer-Frischprocesse erzeugte Eisen ist z. B. ♂O, während FeO eine bestimmte Oxydationsstufe, das Eisenoxydul, bezeichnet.

Oft kommen zwei untrennbare Atome Eisen in einer Verbindung vor. Das Atomgewicht ist dann 112 und das Eisen wird in diesem Zustande mit Fe zweckmässiger, als mit Fe_2 bezeichnet. Zwar sind zuweilen auf Grund des Wechsels der specifischen Wärme bei ungleichen Temperaturen verschiedene Modificationen des Eisens, welche mit α- und β-Eisen bezeichnet wurden, angenommen, indessen ist ein ausreichender Beweis für diese Annahme bisher noch nicht geführt worden. Dass das Eisen in seinen Verbindungen verschiedene Werthigkeiten besitzt und daher in verschieden gebildete Atomgruppen mit verschiedenen Wärmetönungen[1]) eingehen kann, ist noch kein Beweis für eine Verschiedenartigkeit des unverbundenen Metalls, welche bei anderen Elementen, z. B. beim Schwefel als Polymorphie oder beim Kohlenstoff als Polymerie allerdings vorkommt.

Darstellung reinen Eisens.

Als Material zur Erzeugung reinen metallischen Eisens wird am besten ein der Technik entnommenes, nahezu reines Eisen, wie Klavier-

[1]) Vergl. Kosmann, Stahl und Eisen 1888, Nr. 9.

saitendraht aus Flusseisen oder eine Schöpfprobe aus den Flusseisen-Flammöfen vor dem Zusatze von Ferromangan [1]) verwendet. Die kleinen, oft nur 0,1 bis 0,2 Procent erreichenden Mengen fremder Bestandtheile (Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan) müssen dann noch entfernt werden.

Schmelzmethode. Die vollkommenste Reinigung des Eisens kann am einfachsten dadurch erreicht werden, dass das an sich schon sehr reine Eisen durch Liegenlassen an feuchter Luft oberflächlich oxydirt (rostet) und dann unter einer Decke von gepulvertem Flaschenglase im Grafittiegel, der in einen Porzellantiegel eingesetzt ist, geschmolzen wird. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln gelingt indessen die Erzeugung vollständig chemisch reinen Eisens auf diese Weise nicht. Zwar oxydiren sich die Verunreinigungen auf Kosten des Sauerstoffs im Rost beim Schmelzen und gehen in die Glasschlacke über; aber das Eisen wird durch die Feuergase oder durch den Grafit des Tiegels kohlenstoffhaltig, auch durch Reduction der Kieselsäure aus den Gefässwandungen siliciumhaltig. Wird ein Thon- oder Porzellantiegel zum Schmelzen angewandt, so wird das Eisen sogar stark siliciumhaltig.

Ausführung. Berzelius [2]) nahm Eisenfeilspäne mit $^1/_5$ des Gewichtes an Eisenoxyd und erhitzte das Gemenge in einem bedeckten und verkitteten hessischen Tiegel eine Stunde lang unter einer Decke von metallfreiem gepulverten Glase bei Koks im Schmiedefeuer. Percy [3]) benutzte in kurze Stücke geschnittenen Eisendraht und schmolz unter einer Fensterglasdecke. Alles solches Eisen giebt beim Lösen in verdünnter von organischen Beimengungen vollständig freier Salz- oder verdünnter Schwefelsäure eine Entwickelung von stinkendem Wasserstoffgas, ein Beweis für den Kohlenstoffgehalt im Eisen. Dasselbe Ergebniss hatte bereits früher Schafhäutl [4]) gefunden.

Reductionsmethode. Eine zweite Methode der Herstellung reinen Eisens ist die Reduction von Eisenoxyd, Eisenchlorür oder Stickstoffeisen mittelst Wasserstoffgases. Da hierbei die Temperatur sehr niedrig sein kann — nach Magnus wird Eisenoxyd schon unterhalb der Siedhitze des Quecksilbers, nach Bell bei 200°, nach Siewert das aus dem Oxalat dargestellte Oxyd bei 300° reducirt — so ist eine Reduction fremder Elemente nicht zu fürchten, aber das reducirte Eisen, welches im Wasserstoffstrome erkalten muss, wenn es nicht von neuem

[1]) Vergl. II, S. 542. — [2]) Vergl. I, S. 1. Die erste Auflage wird da, wo auf sie wie auf eine literarische Quelle zum Nachschlagen von ausführlicheren, aber als überflüssig oder veraltet nicht vollständig wieder zu gebenden Experimenten Bezug genommen wird, kurzweg stets als I, S. .... genannt werden. Mit II und III werden die beiden anderen Bände der 1. Aufl., mit 1. E. und 2. E. die beiden Ergänzungsbände bezeichnet werden. — [3]) Graham-Otto's Chem. V, S. 545. — [4]) An demselben Orte.

oxydiren soll, absorbirt Wasserstoff, welcher anscheinend mit dem Eisen, wie mit dem Palladium, Legirungen einzugehen im Stande ist.

Ausführung. Wöhler[1]) empfiehlt das durch Glühen von Eisenvitriol in einem Strome reinen Wasserstoffgases gewonnene, schuppenförmige Eisenoxyd. Noch feiner vertheilt ist das Oxyd, wenn es durch Reduction von Eisencarbonat- oder Oxalatniederschlägen gewonnen wird. Andere (Luca) empfehlen zur Vermeidung von Schwefelgehalt das durch Fällung mit Ammoniak aus Eisenchlorürlösung oder (Matthiessen) das durch Glühen aus Eisenvitriol und wasserfreiem Natriumsulfat zu gleichen Theilen erhaltene Eisenoxyd, endlich (Stahlschmidt) auch Stickstoffeisen. Indessen bei allen Methoden liegt die Gefahr, Wasserstoffeisen zu bilden, vor, wenn im Wasserstoffstrome abgekühlt wird. Ersetzt man den Wasserstoffstrom durch Stickstoff, so entsteht die Gefahr der Stickstoffeisenbildung. Um das erhaltene Eisen gasfrei zu erhalten, muss es daher nachträglich noch im luftleeren Raume unter Absaugung der frei werdenden Gase geglüht und abgekühlt werden.

Bei derartigen Reductionen, welche im doppelt glasirten Porzellanrohre ausgeführt werden, ist besonders auf Reinheit des Wasserstoffgases[2]), und auf Fernhalten organischer Stoffe wie der Gummirohrverbindungen zu achten. Die Glastheile müssen unmittelbar an einander geschlossen und durch Federn, die aussen angebracht sind, an einander gepresst sein. Es gelingt dann wohl, ein kohlenstofffreies Eisen, schwer aber, ein vollständig schwefelfreies Eisen zu erzeugen. Zur Wasserstoffentfernung ist das Glühen im Vacuum nicht zu umgehen. Das benutzte Material muss in allen Fällen vollkommen phosphorfrei sein.

Galvanische Fällung. Eine dritte Methode ist die der galvanischen Fällung.

Das galvanische Fällen von Eisen findet in der Praxis der Regel nach nur für einen bestimmten Fall, nämlich für das sogenannte Verstählen von Kupferdruckplatten, statt. Das Verfahren wird dann angewandt, wenn viele, thunlichst gleichartige Abdrücke hergestellt werden sollen, z. B. für geldwerthe Papiere. Der auf dem Kupfer erhaltene ganz dünne Eisenüberzug ist erstens härter als das Kupfer, schützt die Gravur daher vor Abnutzung und ist zweitens, wenn er selbst abgenutzt wird, leicht wieder zu ersetzen, nachdem der Rest des Eisens durch verdünnte Schwefelsäure entfernt war.

Ausführung. Das Eisen wird der Regel nach aus der Lösung eines Doppelsalzes, z. B. Eisenchlorür- oder Eisensulfat-Chlorammonium, gefällt. Nur aus neutralen Lösungen und bei Anwendung eines schwachen Stromes lassen sich glatte und blanke Oberflächen erzeugen.

---

[1]) Graham-Otto's Chem. V. — [2]) Reinigung durch alkalische Lösung von übermangansaurem Kalium oder durch Bleiessig, Kupfervitriol und Aetzkali.

Wird ein starker Strom oder eine zu kleine Polplatte angewandt, so entweicht Wasserstoff in so grosser Menge, dass das Eisen porös und schwammig ausfällt [1]).

Das Eisenchlorür-Chlorammoniumbad wird so bereitet, dass in eine beinahe concentrirte Chlorammoniumlösung als Kathoden wie Anoden Eisenplatten eingehängt werden. Ist die Flüssigkeit unter der Einwirkung des Stromes allmählich grün, an der Oberfläche röthlich gefärbt worden, so ist sie gut. Da sie am Lichte zersetzt wird, müssen undurchsichtige und bedeckte Gefässe angewandt werden.

Aehnliche glatte Eisenüberzüge auf Kupferplatten erhält man nach Varrentrapp aus einer Lösung von Eisenvitriol mit mindestens dem vierfachen Gewicht neutralen weinsauren Natronkalis und überschüssiger Kalilauge. Ebenso gelingt die Elektrolyse des Eisens aus einem Gemisch von Eisen- und Magnesiumsulfatlösung, welche durch Magnesiumcarbonat neutral erhalten wird [2]).

Die Eisensalzlösung muss stets in gesättigtem Zustande erhalten werden.

Da die Eisenlösung durch Ausscheidungen an der Oberfläche nach und nach schwächer wird, so muss sie von Zeit zu Zeit wieder auf die nöthige Concentration gebracht werden. Zu diesem Zwecke lässt man den galvanischen Strom ohne Einhängung von Kupferplatten wirken. Es scheiden sich dann gleichzeitig an der positiven Eisenpolplatte Eisenkrusten ab, welche oft ziemlich bedeutende Stärke annehmen. Nach einigen Tagen ist die Lösung wieder auf ihrem richtigen Sättigungsgrade [3]).

Nur bei schwachem Strome erhält man zusammenhängende Eisenplatten, bei stärkerem Strom wird das Eisen porös und endlich nur pulverförmig.

Gasgehalt des galvanisch gefällten Eisens. Das galvanisch gefällte Eisen enthält stets eine grosse Menge Gas, nach Lenz bis 185 Vol. Gas, wovon gegen 70 Proc. Wasserstoff, der Rest Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf ist. Die Gase sind sehr fest mit dem Eisen vereinigt, der Wasserstoff anscheinend in fester Legirung, so dass sie nicht durch einfache Luftverdünnung, sondern erst durch Erhitzen des Eisens im luftleeren Raume ausgetrieben werden können.

Ein gasfreies Eisen zersetzt sogar Wasser und absorbirt einen Theil des frei werdenden Wasserstoffs.

Dasjenige galvanisch gefällte Eisen, welches aus salmiakhaltigen Lösungen gefällt ist, enthält der Regel nach Stickstoff. Meidinger fand 1,5 Proc. Ammonium, Krämer 1,49 Proc. Stickstoff [4]).

Im Allgemeinen ist das poröse galvanisch gefällte Eisen am gas-

---

[1]) I, S. 3. — [2]) R. Lenz, Chem. Centralbl. 1870, S. 188. — [3]) I, S. 4. — [4]) I, S. 3.



reichsten; ebenso ist das zuerst aus einem frischen Bade niedergeschlagene Eisen am gasreichsten.

Will man möglichst gasfreies Eisen erhalten, so müssen stickstofffreie, ausgekochte Lösungen und ein sehr schwacher Strom angewandt und die ersten Niederschläge unbenutzt gelassen werden.

Ein Eisen, welches nach Graham 0,57 Proc. seines Volumens in Berührung mit verdünnter Säure aufgenommen hatte, verlor die ganze Gasmenge bereits bei Rothglut. Cailletet erhielt aus galvanisch gefälltem Eisen 240 bis 250 Vol. Wasserstoff bei der Erhitzung im luftleeren Raume. Nach Troost und Hautefeuille absorbirt geschmolzenes Eisen bei der Abkühlung im Wasserstoffgasstrome $^1/_6$ seines Volumens an Gas, Nickel $^1/_5$, Kobalt $^1/_{10}$ [1]).

Eigenschaften des chemisch reinen Eisens und seine Stellung in der Reihe ähnlicher Metalle.

Das chemisch reine Eisen ist, wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, selbst in kleinen Mengen ungemein schwierig herzustellen. Nur unter den grössten Vorsichtsmaassregeln gelingt es, ein von anderen festen Elementen und von Gaseinschlüssen vollständig freies Eisen zu erzeugen. Die Wissenschaft und Praxis würden indessen wohl Mittel und Wege finden, die bekannten Methoden zur Darstellung chemisch reinen Eisens zu verbessern oder durch neue zu ersetzen, wenn die Eigenschaften des chemisch reinen Eisens derartige wären, dass sich diese Mühe lohnte. Das ist aber keineswegs der Fall. Das annähernd chemisch reine Eisen hat in der Technik fast lediglich in der Galvanoplastik zum Verstählen der Kupferdruckplatten Anwendung gefunden.

Wegen der Schwierigkeit, grössere zusammenhängende Stücke reinen Eisens herzustellen, welche für physikalische Untersuchungen geeignet erscheinen, sind die physikalischen Eigenschaften des Metalls nur zum Theil an chemisch reinem, meist an nur annähernd reinem Eisen ermittelt worden.

Das Eisen gehört zu einer Gruppe von vier Metallen, welche ein ähnliches specifisches Gewicht, Atomgewicht und Atomvolumen haben [2]). Die dem Eisen verwandtesten Metalle sind: Mangan, Nickel und Kobalt. Am nächsten steht dieser Gruppe die Chromgruppe mit den Elementen: Chrom und Uran, denen indessen die Werthigkeit 2, welche den Metallen der Eisengruppe zukommt, abgeht.

[1]) Vergl. Rousseau, propriétés gener. des métaux p. 76. — [2]) Vergl. Graham-Otto-Michaelis, Chem. 1881/86, I, S. 79, 109, 119; II (2), S. 1042; 1886, II (4), S. 441, sowie Schützenberger, Chimie générale 1880, p. 586 und Landolt u. Börnstein, Tabellen; Rousseau, propr. générales des métaux p. 62 u. f.



Specifisches Gewicht. Die Reihe der Metalle der Eisengruppe ist nach dem specifischen Gewichte:

Eisen . . .	=	7,84
Mangan . .	=	7,90
Kobalt . . .	=	8,60
Nickel . . .	=	8,90

Broling fand das specifische Gewicht des chemisch reinen geschmolzenen Eisens zu 7,8439, Andere bestimmten es zu 7,78. Nach dem Walzen und Ziehen soll es auf 7,6 und 7,75 gesunken sein [1]). Das durch Reduction erhaltene ungeschmolzene und das galvanisch gefällte Eisen hat, wohl in Folge von Gaseinschlüssen, ein geringeres specifisches Gewicht [2]).

Atomgewicht und Atomvolumen. Nach dem Atomgewichte reihen sich die vier Metalle wie folgt:

Mangan . .	=	55,0,	genauer	54,8
Eisen . . .	=	56,0,	„	55,88
Nickel . . .	=	58,6,	„	58,6
Kobalt . . .	=	58,6,	„	58,65.

Nach dem Atomvolumen [3]) ist die Reihenfolge:

Nickel . . .	=	6,60
Kobalt . . .	=	6,74
Mangan . .	=	6,96
Eisen . . .	=	7,64.

Schmelzung und Verdampfung. Alle diese Metalle sind sehr strengflüssig; ihre Schmelzpunkte werden von Carnelley angegeben zu:

Nickel = 1450° C.
Kobalt = 1800° C.
Eisen = 1804° C. (nach Pouillet 1550°, nach Daniell 1587° C.).
Mangan = 1900° C.

Nach Anderen ist der Schmelzpunkt des Nickels und Kobalts nur um etwa 100° C. höher als der des Eisens. Gewöhnlich setzt man den Schmelzpunkt des Eisens zu rund 1600, wenn der des Goldes zu 1200, und der des Platins zu 1700° C. angenommen wird.

Mangan geht plötzlich aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand über, Eisen, Nickel und Kobalt durchlaufen einen teigigen Aggregatzustand, welcher bei Eisen die grösste Ausdehnung besitzt. In dem teigigen Zustande lassen sich zwei Theile des Metalls, welche sich mit metallisch reinen Oberflächen berühren, zu einem Stücke vereinigen, so dass Adhäsion in Cohäsion übergeht. Man nennt diese Eigenschaft Schweissbarkeit.

---

[1]) Graham-Otto, IV, S. 545. — [2]) Stahlschmidt fand 6,03; Graham-Otto, IV, S. 546. — [3]) Quotient von Atomgewicht durch specifisches Gewicht.

Bei sehr hoher Temperatur verdampfen sämmtliche Metalle der Eisengruppe, anscheinend am leichtesten Mangan, schwieriger Eisen, Kobalt und Nickel [1]).

Entzündlichkeit. Das durch Reduction hergestellte pulverförmige Eisen ist pyrophorisch und zwar in um so höherem Grade, je niedriger die Reductionstemperatur war. Will man ein chemisch reines Eisen zu physikalischen Untersuchungen verwenden, so thut man gut, es zuvor bis zur Weissglut zu erhitzen.

Eisenschwamm. Man nennt das durch Reduction erhaltene schwammige Eisen, welches, wenn es nicht zum Schmelzen gebracht wird, die Form des Oxydes, aus dem es hergestellt war, beibehält, Eisenschwamm. Auch bei dem zu technischen Zwecken, namentlich zum Fällen von Kupfer aus Lösungen benutzten Eisenschwamm, welcher allerdings der Regel nach noch erheblich sauerstoffhaltig ist, muss zur Vermeidung einer Verbrennung dem Herausholen desselben aus den Reductionsgefässen an die Luft eine sorgfältige Abkühlung vorausgehen, und auch hier wird die pyrophorische Eigenschaft durch hohe Reductionstemperatur vermindert.

Specifische Wärme. Die specifische Wärme ist für:

Kobalt . .	=	0,107
Nickel . .	=	0,108 (0,109 nach Regnault)
Eisen . .	=	0,112 (0,114 „ „)
Mangan . .	=	0,122

Regnault fand bei annähernd reinem Eisendrahte die specifische Wärme zu 0,113795, auch nachdem der Draht weissglühend in Wasser abgeschreckt und mit Salzsäure abgescheuert worden war. Bei fünf Bestimmungen ergaben sich die Grenzen zu 0,11284 und 0,11398 [2]). Am nächsten stehen von anderen Metallen Zink mit 0,0955 und Kupfer mit 0,0952 specifischer Wärme.

Die specifische Wärme ändert sich mit den Temperaturen und steigt mit diesen.

Die specifische Wärme ist bei 1000° C. annähernd doppelt so gross als bei 0°, indessen ist die Zunahme nicht gleichmässig, weder proportional der Temperatur, noch in einem anderen einfachen Verhältnisse, sondern findet bei bestimmten Temperaturen sprungweise statt.

Nach Pionchon [3]) liegen diese Sprünge besonders in der Nähe von 700°.

---

[1]) Fleitmann (Stahl und Eisen 1889, S. 10) glaubt, wenigstens bei inniger Berührung mit Nickelplatten, schon in Schweisshitze eine Verdampfung des Eisens annehmen zu sollen.

[2]) Annal. de chim. et de phys. 1840, **73**, p. 37, cf. I, S. 7. — [3]) Compt. rend. 1886, **102**, p. 1454.

Während die specifische Wärme zwischen 0 und 660° nach der Formel

$$q_0^t = 0{,}11012\,t + 0{,}00002533333\,t^2 + 0{,}00000005466664\,t^3$$

berechnet werden kann, gilt für 660 bis 723°

$$q_0^t = 0{,}57803\,t + 0{,}001435987\,t^2 + 0{,}000001195000\,t^3$$

und für 723 bis 1000°

$$q_0^t = 0{,}218\,t - 39,$$

worin q_0^t die Wärmemenge zur Erhitzung von 1 g Eisen ist.

Pionchon fand die specifische Wärme (q_0^t) durch Beobachtungen und Berechnungen wie folgt:

	Beobachtet	Berechnet
98,3°	11,11	11,12
336,4	42,01	41,99
471,9	63,49	63,35
535,6	74,69	79,65
636,0	94,40	94,45
655,3	98,57	98,42
666,7°	101,30	101,20
684,3	106,14	106,04
698,7	110,40	110,40
710,7	114,40	114,40
730,3°	119,95	120,20
785,5	132,16	132,24
832,0	142,51	142,37
954,5	169,20	169,08
1006,0	180,34	180,31.

Wärmecapacität. Die Wärmecapacität[1]) ist für

Eisen . . .	=	6,3
Kobalt . . .	=	6,3
Nickel . . .	=	6,4
Mangan . .	=	6,7.

Leitungsfähigkeit für Wärme, Elektricität und Schall. Wenn die Wärmeleitungsfähigkeit und die Elektricitätsleitungsfähigkeit des Silbers = 1000 gesetzt werden, so kommt dem Eisen eine Wärmeleitungsfähigkeit von 119, eine Elektricitätsleitungsfähigkeit von 163,1, nach Anderen von 144,4 zu.

In der Reihe der übrigen Metalle steht den Eisenmetallen zunächst Zinn mit 145, Blei mit 85 Wärmeleitungsfähigkeit und Platin mit

[1]) Product aus specifischer Wärme und Atomgewicht.



105,3, Zinn mit 114,5, ferner Zink mit 273,9 Elektricitätsleitungsfähigkeit.

Die Leitungsfähigkeit (Fortpflanzungsgeschwindigkeit) für Schallwellen beträgt bei Eisen 15,1, am nächsten stehen Kupfer mit 11,2 und Zink mit 11,0, wenn die Geschwindigkeit in der Luft = 1 gesetzt wird.

Ausdehnung durch die Wärme. Die Verlängerung der Längeneinheit beim Erwärmen von 0 auf 100° ist bei chemisch reinem Eisen [1]) 0,001208, bei technisch verwerthetem annähernd reinem Eisen 0,001228. Am nächsten von anderen Metallen stehen Platin mit 0,0008841 und Gold mit 0,0014661.

Nach Anderen sind folgende Ergebnisse gefunden:

Art des Metalls	Beobachter	Lineare Ausdehnung (0 bis 100°)
Weiches geschmolzenes Eisen	Lavoisier u. Laplace	0,0012204
Gezogenes Rundeisen . . .	" " "	0,0012350
Eisen	Smeaton	0,0012583
Geschmolzenes Schmiedeisen	Roy	0,0011100
Gezogener Eisendraht . . .	Trougthon	0,0014401
Eisen, reducirt	Fizeau	0,001188
Nickel	"	0,001239
Kobalt	"	0,001236
Kubische Ausdehnung von Eisen	Kopp	0,0037

Magnetismus. Die drei Metalle, Nickel, Kobalt und Eisen, werden nicht nur von Magneten angezogen, sondern werden auch selbst zu Magneten, während dem Mangan die letzte Eigenschaft abgeht. Die reinen Metalle verlieren schnell den Magnetismus, welchen sie durch Induction erhalten hatten, während die kohlenstoffhaltigen (Stahl) im gehärteten Zustande dauernd magnetisch bleiben. Die magnetische Eigenschaft hört mit der Erhitzung auf und zwar bei Nickel mit ungefähr 400°, bei Eisen mit 600° (nach Anderen zwischen 660 und 720°), bei Kobalt mit 800° C. [2]).

Dehnbarkeit. Eisen, Nickel und Kobalt gehören zu den dehnbaren Metallen, Kobalt ist darunter das sprödeste, Mangan ist spröde; die Schmiedbarkeit des Eisens folgt dem Maasse nach auf die des Zinks und Platins, und ist etwas grösser als die des Nickels und des Kobalts; die Ziehbarkeit des Eisens folgt der des Aluminiums, ist etwas kleiner als die des Nickels und Kobalts und grösser als die von Kupfer, Zink, Zinn und Blei.

---

[1]) Nach Fizeau, Compt. rend. 68, 1125. — [2]) Vergl. Compt. rend. 102, p. 1457.



Festigkeit und Elasticität. Die Festigkeit gegen das Zerreissen beträgt beim

Kobalt	108,0 kg	auf 1 qmm Querschnitt
Nickel	80,0 „	„ „ „
Eisen	62,5 „	„ „ „

Die Festigkeit wächst, wenn ein elektrischer Strom durch das Metall geleitet wird. Nach Dufour trug ein Draht von 0,009248 m Durchmesser vor der Durchleitung des Stromes 2545 kg, nach 463stündiger Einwirkung eines Bunsen'schen Elementes 2898 kg.

Von anderen Metallen steht an Zugfestigkeit keines höher als die Metalle der Eisengruppe; nach unten folgt Kupfer mit 40,3 kg.

Die Grenze der Elasticität ist ebenfalls bei den Metallen der Eisengruppe am höchsten; bei Eisen 32,5 kg für Drähte von 1 qmm Querschnitt. Zunächst steht hier Platin mit 26,0 kg.

Der Elasticitätsmodul[1]) ist für Eisen 20 000 bis 21 000. Zunächst steht Platin mit 15 500.

Härte. Die Härte aller Eisenmetalle liegt zwischen Kalkspath- und Quarzhärte. Mangan ist das härteste, es ritzt Glas; Eisen, Kobalt und Nickel werden von Glas geritzt, aber Eisen ist weicher als Kobalt und Nickel.

Härter als alle Metalle der Eisengruppe ist Chrom, annähernd ebenso hart sind Antimon und Zink. Alle anderen Metalle werden durch Kalkspath geritzt.

Das chemisch reine Schmelzeisen ist verhältnissmässig weich, das reducirte oder galvanisch gefällte etwas härter; das erstere hat etwa 4,5, das letztere 5,5 Grad Härte[2]). Man schrieb beim galvanisch gefällten Eisen längere Zeit die grössere Härte einem Stickstoffgehalte zu, aber Varrentrapp wies nach, dass das aus stickstofffreien Lösungen gefällte Eisen die gleiche Eigenschaft besitze.

Die Ursache für die verschiedene Härte bei gleich reinem Eisen, welches auf die eine oder die andere Weise hergestellt ist, scheint lediglich von der Molecularanordnung abzuhängen. Das reducirte Eisen, welches als schwarzes Pulver, weisse schwammige Masse oder graue Blättchen erscheint, ist, wenn es bei niedriger Temperatur dargestellt wird, ganz zerreiblich, selbst mit den Fingern, und zeigt keine Krystallisation; ist es höherer Temperatur ausgesetzt gewesen, so ist es etwas härter und zeigt Anfänge einer Krystallisation, welche erst deutlich auftritt, wenn Schmelzung voraufgegangen war. Das galvanisch gefällte

---

[1]) Verlängerung eines Stabes von 1 qmm Querschnitt bei Belastung mit 1 kg gegenüber seiner ursprünglichen Länge.

[2]) Die gegenwärtig noch meist gebrauchte Mohr'sche Härtescala ist: 1. Talk, 2. Steinsalz, 3. Kalkspath, 4. Flussspath, 5. Acetit, 6. Feldspath, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant.

Eisen scheint stets krystallinisch zu sein. Man darf hiernach annehmen, dass die Krystalle härter sind als das amorphe Eisen [1]). Da das in der Praxis verwandte Eisen stets aus dem geschmolzenen Zustande gewonnen ist, so muss bei demselben auch stets der krystallinische Zustand erwartet werden.

Farbe. Die Farbe der Metalle der Eisengruppe ist lichtgrau, jedoch hat das Eisen einen Stich ins Blaue, das Mangan ins Gelbrothe, das Kobalt ins Rosenrothe, das Nickel ins Gelbgrüne.

Das durch Schmelzung erhaltene chemisch reine Eisen ist von fast silberweisser Farbe, welche durch mechanische Bearbeitung bläulicher wird.

Krystallisation. Die Krystallform des Eisens, des Kobalts und des Nickels ist regulär, die des Mangans gehört einem System mit einer ausgezeichneten Axe, wahrscheinlich dem rhombischen Systeme, an.

Können sich die Krystalle des Eisens frei entwickeln, so zeigen sie die Form der Würfel oder Octaëder, oder einer Combination beider in der Weise, dass die Axen des Würfels octaëderartige Aussengestalt geben. Derartige Krystalle sind tannenbaumartig verzweigt und werden daher kurz Tannenbaumkrystalle genannt. Können sich die Krystalle nicht frei entwickeln, sondern werden sie in einer dichten Metallmasse gegenseitig an der Ausbildung gehindert, so erscheinen sie als polyëdrische Körner. Wird ein dichtes Eisenstück gebrochen, so folgt die Bruchfläche den Oberflächen der Körner und es zeigt sich dem Auge, wenn die Krystalle klein waren, ein feinkörniger, wenn die Krystalle gross waren, ein grobkörniger Bruch.

Die Schmiedbarkeit des Eisens bedingt, dass unter günstigen Umständen ein Krystall, ohne zu brechen oder zu zerspringen, in einer Richtung verkürzt, d. h. ausgeplattet werden kann; man nennt ihn dann Schuppe; oder dass er nach einer Richtung säulenförmig ausgereckt werden kann, man nennt ihn dann Sehne. Unter anderen Umständen zerspringt der Krystall nach den dem regulären System entsprechenden Spaltungsebenen und bildet dann kleinere Körner. Der Bruch eines Eisens wird dann also feinkörniger. Unter denselben Umständen kann auch eine Schuppe oder eine Sehne wieder gespalten werden und einen körnigen Bruch bedingen. Niemals können aber solche Neubildungen ein gröberes Korn, als das ursprüngliche Eisen, zeigen.

Amorph ist nur ein durch Reduction hergestelltes Eisen, welches nicht bis zum Teigigwerden erhitzt wurde. Sobald der teigige oder gar flüssige Aggregatzustand erreicht worden ist, krystallisirt das Eisen stets und keine Bearbeitungsweise vermag es wieder amorph zu machen, wenngleich der Bruch sehr feinkörnig, und dann leicht die feine Krystallisation mit einem amorphen Zustand verwechselt werden mag.

---

[1]) Vergl. Graham-Otto-Michaelis, IV, Seite 545 und 546. Das von Stahlschmidt dargestellte Eisen vom specifischen Gewichte = 6,03 mag wohl nicht reines Eisen gewesen sein.

Werthigkeit und Oxydbildung. Die Werthigkeit von Kobalt und Nickel ist 2 und 4, von Eisen 2, 4 und 6, von Mangan 2, 4, 6 und 7.

Die Monoxyde dieser Metalle sind Basen, welche mit den Alkalimetallen Doppelsulfatsalze bilden. Die Isomorphie dieser letzteren mit den Doppelsulfaten der Magnesiumgruppe (Magnesium, Zink, Cadmium) geben hier einen Anschluss, während die Isomorphie der Doppelsulfate der Sesquioxyde das Eisen an die Gruppe des Aluminiums (Aluminium, Gallium, Indium) anschliesst.

Alle Metalle der Eisengruppe haben noch zwischen Monoxyden und Sesquioxyden liegende Sauerstoffverbindungen, dagegen sind nur von Eisen und Mangan säurebildende Oxyde und entsprechende Säuren (H_2MnO_4 und $HMnO_4$, von Eisen dagegen nur H_2FeO_4) bekannt.

Eisen oxydirt sich an feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Kobalt und Nickel, dagegen viel langsamer als Mangan, welches schon kochendes Wasser unter Oxydation zersetzt.

Obwohl die leichte Verbindung mit Schwefel, mit den Halogenen, mit Phosphor und mit Arsenik von den Metallen der Eisengruppe mit anderen Metallen getheilt wird, ist ihnen doch die Verbindung mit Kohlenstoff und mit Silicium besonders eigenthümlich, ja dieselbe bedingt sogar allein die technische Brauchbarkeit des Eisens.

Die sämmtlichen Oxyde der Metalle der Eisengruppe mit Ausnahme des Manganoxyduls sind durch Wasserstoff und Kohlenstoff reducirbar.

Brauchbarkeit des reinen Eisens. Das chemisch reine Eisen lässt sich mit keinem der gegenwärtig im Grossen betriebenen eisenhüttenmännischen Verfahren erzeugen. Die Schwierigkeiten, welche sich anderen Methoden, der Reduction mit Wasserstoff, der galvanischen Fällung u. s. w. in den Weg legen würden, sind um so höher zu veranschlagen, als die chemische Reinheit des damit erzeugten Eisens bei der Weiterbehandlung zum Zwecke der Erzielung einer für den Gebrauch geeigneten Form ohne kaum überwindliche Vorsichtsmaassregeln wieder verloren gehen würde.

Hinzu kommt, dass geringe Mengen fremder Elemente, namentlich des Kohlenstoffs, des Siliciums, des Mangans, des Phosphors und des Schwefels, die Eigenschaften des chemisch reinen Eisens nicht nur nicht verschlechtern, sondern diese Eigenschaften sogar in solche umwandeln, welche eine weit ausgedehntere und mannigfaltigere Anwendbarkeit, als sie das chemisch reine Eisen zulassen würde, herbeiführen. Die Härte und die Festigkeit des chemisch reinen Eisens lassen sich, wenn auch auf Kosten seiner Dehnbarkeit, erheblich erhöhen, der Schmelzpunkt lässt sich erniedrigen, die Oxydationsfähigkeit herabmindern.

Aus diesen Gründen wird für die Technik stets ein Eisen verwendet, welches im Durchschnitt nur 92 bis 99,95 Proc. chemisch reines Eisen, im Uebrigen besonders Kohlenstoff enthält.

ZWEITER ABSCHNITT.

DAS TECHNISCH-VERWERTHETE EISEN UND DESSEN BENENNUNG.

Die Brauchbarkeit des Eisens für die verschiedenen Zwecke der technischen Verwendung hängt der Regel nach in erster Linie von physikalischen Eigenschaften, besonders von der Festigkeit, der Dehnbarkeit und der Härte ab, welche in wechselndem Grade und immer in einem solchen Maassstabe neben einander verlangt werden, dass chemisch reines Eisen, auch wenn es sich ohne Schwierigkeit und in ausreichender Menge zu geeignetem Preise herstellen liesse, den Anforderungen nicht entsprechen würde.

Auf den mehr oder minder grossen Widerstand gegen chemische Einwirkungen wird nur ausnahmsweis Werth gelegt. Zwar ist alles Eisen der Zerstörung durch Rost unter der gemeinschaftlichen Einwirkung von Luft und Wasser ausgesetzt, aber nur in einzelnen Fällen, z. B. beim Seeschiffbau, zieht man aus diesem Grunde eine Eisenart von geringeren physikalischen Eigenschaften einer anderen mit günstigeren Eigenschaften, welche aber leichter rostet, vor. Vielmehr sucht man in allen Fällen nach geeigneten Schutzmitteln. Nur zu einzelnen Zwecken der technischen Chemie bedient man sich besonderer Eisensorten, welche weniger angreifbar als andere durch Säuren und Alkalien sind. In allen Fällen indessen ist die verhältnissmässige Brauchbarkeit des Eisens theils von seiner chemischen Beschaffenheit, theils von seiner mechanischen Behandlung bis zu dem Zustande seiner Verwendung abhängig.

Die Grundlage der mechanischen Behandlung bildet stets die chemische Zusammensetzung. Ein in Folge seiner chemischen Zusammensetzung sprödes Eisen lässt sich durch keine mechanische Behandlung in ein dehnbares Eisen umwandeln. Der Schmelzpunkt eines dehnbaren Eisens lässt sich nicht durch mechanische Bearbeitung, sondern nur durch Aenderung der chemischen Zusammensetzung verändern.

Alle neueren Untersuchungen, welche angestellt worden sind, lassen indessen keinen Zweifel, dass die physikalischen Eigenschaften eines Eisens, auch bei gleicher mechanischer Behandlung, keineswegs allein von der chemischen Elementarzusammensetzung abhängen, sondern dass selbst gleiche chemische Zusammensetzung und gleiche mechanische Behandlung verschiedene physikalische Eigenschaften ergeben können. Man hat daraus die Ueberzeugung gewonnen, dass nicht nur die chemische Elementarzusammensetzung des Eisens, sondern auch die Gruppi-

rung der chemischen Elemente einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens ausübt.

Die Schwierigkeit und Kostspieligkeit, gewisse Mengen Eisen von ganz bestimmter chemischer Zusammensetzung herzustellen, hat eine vollständige Klarheit über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die bei gleicher mechanischer Behandlung auftretenden physikalischen Eigenschaften bisher verhindert. Die meisten einzelnen Untersuchungen oder Untersuchungsreihen mussten sich darauf beschränken, bei gleicher mechanischer Bearbeitung des Eisens dessen physikalische Eigenschaften festzustellen, seine chemische Beschaffenheit zu untersuchen und aus möglichst zahlreichen Proben die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung abzuleiten. In vielen Fällen ist das indessen deshalb nicht geglückt, weil es noch nicht gelungen ist, ausreichende Hülfsmittel zur Unterscheidung der Gruppen der einzelnen Elemente zu finden.

Das technisch verwerthete Eisen ist weder eine gleichartige chemische Verbindung, noch eine gleichartige Mischung verschiedener chemischer Verbindungen, sondern enthält die Elemente in bestimmten Gruppirungen und mehr oder minder ungleichförmiger Anhäufung. Obwohl hierüber das Mikroskop Auskunft giebt, gestattet dasselbe doch nicht ohne Zuhülfenahme einer bisher noch nicht ausreichend entwickelten Trennungsart der einzelnen Gefügetheile ein Urtheil, wie in den Gefügegruppen die einzelnen Elemente vertheilt sind.

Die Gruppirung der Elemente wechselt nicht nur nach der chemischen Zusammensetzung, sondern in weiteren Grenzen nach der Art der mechanischen Behandlung. Hierin ist der Grund zu suchen, dass Eisenarten von genau gleicher elementarer Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen können.

Die überwiegende Zahl der Eisengewinnungsprocesse ist mit einer Schmelzung des Eisens verbunden. In dem geschmolzenen Zustande ist das Eisen durch die ganze Masse gleichartig; es verhält sich wie eine gemischte Lösung, z. B. eine wässerige Lösung verschiedener Salze, als Chlornatrium, Kaliumsulfat u. s. w.

Ob in einem geschmolzenen Eisen die ausser dem Eisen vorhandenen Elemente chemisch mit diesem oder mit einander vereinigt oder einfach in dem flüssigen Eisen, welches hier das Wasser der Salzlösung vertritt, gelöst sind, lässt sich nicht entscheiden. Beim Erstarren scheiden sich je nach den herrschenden Umständen einzelne Elemente oder chemische Verbindungen aus, andere Elemente bleiben vorläufig noch mit dem Eisen verbunden und scheiden sich erst einzeln oder in Verbindungen nach weiterer Abkühlung im festen Aggregatzustande ab. So entsteht ein Gemenge grösstentheils krystallinischer Gefügetheile. Ist dasselbe auch bei gleicher chemischer Elementarzusammensetzung der ganzen Masse und bei gleicher Art des Erstarrens, d. h. unter gleichem Druck und mit gleicher Schnelligkeit der Wärmeabgabe, bis zum Erstarren

von gleichbleibender Anordnung, so kann es doch oft noch weiter seine Beschaffenheit nach dem Uebergange des Eisens in den festen Aggregatzustand oder bei erneuerter Erhitzung und durch fernere mechanische Einflüsse, z. B. Hämmern und Walzen, Härten und Anlassen, ändern.

Unter solchen Umständen ist es nicht auffallend, dass unsere Kenntniss von der Abhängigkeit zwischen chemischer Constitution und mechanischer Behandlung einerseits und physikalischen Eigenschaften des Eisens andererseits noch sehr wenig weit reicht.

In den folgenden Abschnitten werden zwar diejenigen Eigenschaften, welche durch einen bestimmten Stoff dem Eisen gegeben werden, aufgeführt; aber selten war es gelungen, dieselben unbeeinflusst von grösseren oder kleineren Mengen anderer Elemente festzustellen.

Schon die Eigenschaften, welche an reinem Eisen bekannt und in dem ersten Abschnitte aufgeführt sind, haben keine vollkommene Zuverlässigkeit, weil es aus den dort angegebenen Gründen kaum möglich ist, chemisch reines Eisen in ausreichenden Mengen und ausreichender Form für die Versuche zu erhalten.

Es ist bereits festgestellt, dass Kohlenstoff den wesentlichsten Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens ausübt; dieser ist daher auch maassgebend für die Benennung der technisch verwertheten Eisenarten geworden. Ihm folgen an Bedeutung Mangan, Silicium, Phosphor und Schwefel. Erst in dritter Linie stehen andere Elemente.

Eintheilung des technisch verwertheten Eisens.

Man ist übereingekommen, den verschiedenen Eisenarten bestimmte Namen zu geben, welche gekannt sein und welche unveränderliche Anwendung finden müssen, wenn eine unendlich oft zu wiederholende Erläuterung umgangen werden soll.

Zwar ist es trotz der Bemühungen eines Ausschusses, welcher bereits im Jahre 1876, zur Zeit der Ausstellung in Philadelphia, zusammentrat[1]), um eine einheitliche Namenbezeichnung für alle Sprachen zu erreichen, nicht geglückt, Einheit auch nur bei den wichtigsten eisenerzeugenden Völkern zu erzielen, aber im Grossen und Ganzen ist man wenigstens

[1]) Er bestand aus folgenden Vertretern:

Nordamerika . . . . A. L. Holley und Thomas Egleston.
England . . . . . . J. Lowthian Bell.
Frankreich . . . . L. Gruner.
Schweden . . . . . Rich. Åkerman.
Oesterreich . . . . . P. Tunner.
Deutschland . . . . H. Wedding.

Die Anregung zur Bildung der Commission war durch einen Vortrag des Verfassers gegeben worden, der zusammen mit Holley auch den Entwurf ausgearbeitet hatte. Vergl. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staat 1876, **24**, S. 455, auch Kerpely, Fortschritt 1876/77, S. 313.

über zwei Eintheilungen übereingekommen, deren eine, als germanische bezeichnet, in Deutschland, Skandinavien und Oesterreich gilt, während die andere, als romanische bezeichnet, von England, Amerika und Frankreich angenommen ist [1]).

Die germanische Namenbezeichnung sowohl wie die romanische theilen das technisch verwendete Eisen zuvörderst in zwei Gattungen: Das leicht schmelzbare und im kalten Zustande spröde „Roheisen“ und das schwer schmelzbare im kalten Zustande dehnbare „schmiedbare Eisen“. Beide Eisengattungen unterscheiden sich ausser durch die genannten physikalischen Eigenschaften chemisch durch den verschiedenen Kohlenstoffgehalt, dessen Gehalt im Roheisen über, im schmiedbaren Eisen unter 2,3 Proc. liegt, wenn das Eisen sonst frei von wesentlichen Mengen anderer Bestandtheile ist. Die Veränderungen, welche die Kohlenstoffgrenze durch jene fremden Elemente erleidet, sind für die Praxis deshalb ohne Bedeutung, weil die Erzeugungsart beider Eisengattungen eine vollkommen verschiedene ist. Das Roheisen wird stets in einem Schachtofen (dem Hochofen) durch Reduction von Erzen dargestellt, das schmiedbare Eisen nur ausnahmsweise unmittelbar aus Erzen, dann aber niemals im Hochofen, der Regel nach erst aus dem Roheisen, welches davon, als Rohmaterial des schmiedbaren Eisens, seinen Namen hat.

Das schmiedbare Eisen theilt die germanische Namenbezeichnung in Flusseisen, welches aus dem vollkommen flüssigen Zustande erstarrt und daher schlackenfrei ist, und das Schweisseisen, welches aus dem teigigen Zustande erhärtet und daher schlackenhaltig ist, jede der beiden Arten aber in die Unterabtheilungen Stahl und Schmiedeeisen, von denen der erstere bei plötzlicher Abkühlung aus dem glühenden Zustande sehr hart wird, härtbar ist, während das letztere seine physikalischen Eigenschaften durch plötzliche Abkühlung nicht nennenswerth ändert.

Die romanische Namenbezeichnung dagegen zerlegt das schmiedbare Eisen in Stahl und Eisen und versteht unter letzterem lediglich das nicht härtbare mit Schlacken gemengte Eisen, d. h. das germanische Schweissschmiedeeisen, dagegen unter Stahl, welcher weiter in härtbaren und nicht härtbaren getheilt wird, sowohl alles härtbare mit Schlacken gemengte, als alles härtbare und unhärtbare schlackenfreie Eisen, d. h. alles Flusseisen und ausserdem den Schweissstahl der Germanen.

---

[1]) Vergl. Verh. des Vereins für Eisenbahnkunde 1888, und Stahl u. Eisen 1888, VII, S. 457.

Dies giebt folgende Bilder:

I. Germanische Namenbezeichnung.

Eisen

Roheisen — Schmiedbares Eisen

Flusseisen — Schweisseisen

Flussstahl — Flussschmiedeisen — Schweissstahl — Schweissschmiedeisen

II. Romanische Namenbezeichnung.

Eisen

Roheisen — Schmiedbares Eisen

Stahl — Eisen

Härtbarer Stahl — Nicht härtbarer Stahl

Im Ganzen kommen in der Technik sehr selten die Grenzarten zwischen Roheisen und schmiedbarem Eisen zur Anwendung, und die durchaus verschiedene Art der Herstellung beider Arten lässt auch nur in Einzelfällen Zweifel darüber entstehen, welche Gattung vorliegt. Sehr häufig sind dagegen die Grenzarten zwischen Stahl und Schmiedeisen in Gebrauch. Nicht nur wird die bei reinem Eisen durch einen Kohlenstoffgehalt von 0,6 Proc. gegebene Grenze durch oft sehr geringe Mengen anderer Elemente nach oben oder nach unten verrückt, sondern die Herstellungsart beider Eisenarten ist besonders bei neueren Verfahren nahezu gleich; zudem ist die Härtbarkeit schwierig festzustellen und dabei nur selten von Werth für die praktische Verwendung.

Das Metall für eine Eisenbahnschiene z. B. wird durch das Bessemer-Verfahren hergestellt. Oft liegt das Metall an der Grenze zwischen Stahl und Schmiedeisen, doch liegt für die Praxis gar nichts daran, ob die Eisenbahnschiene eine Spur von Härtbarkeit besitzt oder nicht.

Aus diesem Grunde ist es richtiger, die deutlich unterschiedenen Gattungen Flusseisen und Schweisseisen als erste Unterabtheilungen des schmiedbaren Eisens, die schwer zu unterscheidenden Gattungen Stahl und Schmiedeisen als zweite Unterabtheilungen aufzustellen, also nicht, wie das früher üblich war, einzutheilen:

Schmiedbares Eisen

Stahl — Schmiedeisen

Flussstahl — Schweissstahl — Flussschmiedeisen — Schweissschmiedeisen



Gegenüberstellung

mit Beifügung der englischen, französischen und schwedischen Ausdrücke.

Germanische Bezeichnung				Romanische Bezeichnung			
Deutsch	Englisch	Französisch	Schwedisch	Deutsch	**Englisch**	**Französisch**	**Schwedisch**
Roheisen	pig iron	fonte	tack-jern	Roheisen	**pig iron**	**fonte**	**tack-jern**
Schmiedb. Eisen	malleable iron	fer malléable	smidbara jern	Schmiedb. Eisen und Stahl . .	**malleable iron and steel**	**fer et acier malléable**	**smidbara jern-stål**
Flusseisen . . .	ingot iron	fer fondu	gotmetall	Stahl	**steel**	**acier**	**stål**
Flussschmiedeisen . . .	ingot iron (ingot wrought iron)	fer fondu	götjern	Unhärtbar. Stahl	**steel not hardening**	**acier non trempant**	**stål, ej härdbar**
Flussstahl . .	ingot steel	acier fondu	gotstål	Stahl	**steel**	**acier**	**stål**
Schweisseisen . .	weld iron	fer soudé	vällmetall	Eisen und Stahl .	**iron and steel**	**fer et acier**	**jern och stål**
Schweissschmiedeisen	weld iron (weld wrought iron)	fer soudé	välljern	Eisen	**iron or weld iron (wrought iron)**	**fer**	**jern**
Schweissstahl	weld steel	acier soudé	vällstål	Stahl	**steel**	**acier**	**stål**

sondern, wie vorher angegeben:

Schmiedbares Eisen

Flusseisen — Schweisseisen

Flussstahl Flussschmiedeeisen — Schweissstahl Schweissschmiedeeisen

Wenn auch bei sorgfältigen, namentlich wissenschaftlichen Arbeiten an der angegebenen Namenbezeichnung genau festgehalten werden sollte, so darf man es der Praxis doch nicht allzusehr verargen, wenn sie sich abgekürztere Bezeichnungen zu eigen macht, vorausgesetzt, dass diese nicht falsch oder verwirrend sind.

So ist es allerdings zu tadeln, wenn man von Stahlschienen spricht bei Eisenbahnanlagen, die sich eines durchaus unhärtbaren Flussschmiedeeisens bedienen, von Gussstahlradreifen, wenn die Radreifen aus Flammofenflusseisen hergestellt waren, welches nicht härtbar ist, u. s. w. Dagegen hat man sich daran gewöhnt, in der Praxis Eisen statt Schmiedeeisen zu sagen und daraus ergiebt sich der Gebrauch, die kürzeren Wörter Flusseisen und Schweisseisen im Gegensatze zu Flussstahl und Schweissstahl anzuwenden.

Dann ist die unmittelbare Eintheilung:

Schmiedbares Eisen

Flussstahl Flusseisen — Schweissstahl Schweisseisen

Gegen derartige Abkürzungen lägen, wenn sie nur gleichmässig gebraucht würden, zwar keine erheblichen Bedenken vor, denn thatsächlich entspricht ihr der Gebrauch der deutschen Sprache, welcher oft dasselbe Wort von dem allgemeineren auf den engeren Begriff überträgt, indessen ist es aus Zweckmässigkeitsrücksichten doch besser, mit Flussstahl und Schweissstahl nur die härtbare Art besonders auszuzeichnen.

Dann würde also die Definition der Bezeichnungen lauten:

Flusseisen ist das schlackenfreie aus dem geschmolzenen Zustande erstarrte schmiedbare Eisen, welches, wenn es die Eigenschaft, härtbar zu sein, besitzt und wenn diese Eigenschaft besonders betont werden soll, Flussstahl heisst.

Schweisseisen ist das schlackenhaltige, aus dem teigigen Zustande gewonnene schmiedbare Eisen, welches, wenn es die Eigenschaft, härtbar zu sein, besitzt und wenn diese Eigenschaft besonders betont werden soll, Schweissstahl heisst.

Die Bezeichnung Eisen ist nämlich eine zu verschiedenartige in Bezug auf den Umfang, als dass man sie bei genaueren Angaben allein anwenden dürfte.

So bezeichnet man im allgemeinen Sprachgebrauche mit Eisen das den übrigen Metallen, Kupfer, Zink u. s. w. entgegengesetzte Metall, spricht daher von eisernen Säulen, obwohl dieselben aus Gusseisen sind, von Eisenconstructionen, welche aus verschiedenartigen Eisentheilen bestehen, gegenüber Holz- und Steinconstructionen, von einer Eisenzeit gegenüber einer Stein- oder Bronzezeit.

In etwas engerem Sinne pflegt man das Eisen dem Roheisen und Gusseisen gegenüber zu setzen; man spricht von eisernen Röhren gegenüber den gusseisernen Röhren, meint also dann mit Eisen schmiedbares Eisen.

Endlich setzt man das Eisen dem Stahl entgegen, selbst in Sprichwörtern: Stahl und Eisen bricht u. s. w., versteht also darunter Schmiedeisen. In diesem Sinne wäre dann Flusseisen der Gegensatz von Flussstahl und Schweisseisen von Schweissstahl; jedoch genügt der allgemeine Sprachgebrauch nicht für Technik und Wissenschaft, und es ist deshalb zu bedauern, dass auch in Deutschland von den Eisenbahnverwaltungen der Gegensatz zwischen Eisen und Stahl wieder eingeführt und, da die Härtbarkeit einen unzureichenden Maassstab giebt, eine Festigkeitsgrenze (50 kg auf 1 qmm) angenommen ist, von welcher aufwärts das Eisen Stahl, von welcher abwärts das Eisen Eisen heissen soll [1]).

Im weiteren Verlaufe der Erörterungen in diesem Buche wird stets die genauere Bezeichnung gewählt werden; um die Härtbarkeit oder den Mangel daran zu charakterisiren, werden also die Wörter Stahl und Schmiedeisen ohne nähere Bezeichnung angewendet und unter Flusseisen oder Schweisseisen soll die Stahl und Schmiedeisen umfassende Gattung verstanden werden.

Man giebt dem Eisen ausserdem Namen, welche theils von der Herstellungs- und Bearbeitungsart, theils von dem Verwendungszwecke abhängig sind. Da diese oft nicht zu umgehen sein werden, um die Art des Eisens zu kennzeichnen, mit welcher die Versuche zur Feststellung der Eigenschaften angestellt worden waren, so ist auf Tafel 1 eine Uebersicht gegeben, nach welcher sich der Leser leicht zurecht finden wird.

---

[1]) Stahl und Eisen 1889.

DRITTER ABSCHNITT.

EISEN UND KOHLENSTOFF.

Eisen, welches technisch verwerthet werden soll, enthält stets Kohlenstoff. Die Art und Menge des Kohlenstoffs bedingt die physikalischen Eigenschaften in solchem Maasse, dass daran kleine Beimengungen anderer Elemente wenig zu ändern vermögen, und dass gegen diesen Einfluss selbst die mechanische Behandlung des Eisens der Regel nach weit zurücktritt.

Arten des Kohlenstoffs.

Im geschmolzenen Eisen ist der Kohlenstoff mit dem Eisen zu einer gleichförmigen Flüssigkeit verbunden. Erst wenn der Sättigungspunkt des Eisens mit Kohlenstoff, d. h. die Lösungsfähigkeit desselben für Kohlenstoff, überschritten wird, scheidet sich der Kohlenstoff mechanisch aus und steigt als der specifisch leichtere Körper von nur 2,[illegible] specif. Gewicht an die Oberfläche. Das erstarrende Eisen hält den Kohlenstoff entweder in so inniger Verbindung fest, dass er auch unter dem Vergrösserungsglase nicht getrennt vom Eisen zu erkennen ist, oder scheidet ihn in erkennbaren schwarzen Blättern aus, welche, wenn sie krystallisiren, der hemiëdrisch-hexagonalen Krystallform des Minerals Grafit folgen. Ein Eisen, welches nur die erste Art des Kohlenstoffs besitzt, kann durch Erhitzung ohne Erreichung des Schmelzpunktes zur mechanischen Ausscheidung eines Theiles des Kohlenstoffs veranlasst werden.

Den mit dem erstarrten Eisen verbundenen Kohlenstoff nennt man amorphen Kohlenstoff, den mechanisch damit gemengten grafitischen Kohlenstoff.

I. Der grafitische Kohlenstoff.

Der grafitische Kohlenstoff, der innerhalb des erstarrten Eisens auch beigemengter oder mechanisch beigemengter Kohlenstoff genannt wird, erhält, wenn er an der Oberfläche des Eisens ausgeschieden oder ganz vom Eisen getrennt, als Staub, in den Ofensteinen, in der

Schlacke u. s. w., auftritt, den Namen Garschaum. Beim Schmelzen eines grafitischen Eisens steigt der Kohlenstoff an die Oberfläche, verschwindet dann aber wieder, um sich in dem Maasse zu lösen, als ihn das flüssige Eisen bei der Temperatur, die es besitzt, aufzunehmen vermag.

Grafitischer Kohlenstoff kommt im festen Eisen sehr selten ohne amorphen Kohlenstoff vor. Nur siliciumreiches Roheisen führt zuweilen keinen amorphen Kohlenstoff neben grafitischem Kohlenstoff.

Derjenige grafitische Kohlenstoff, welcher sich beim Erstarren flüssigen Eisens auf dessen Körnern ausscheidet oder welcher als Garschaum auftritt, ist stets krystallisirt oder krystallinisch, man nennt ihn Grafit; derjenige Kohlenstoff dagegen, welcher sich aus amorphem Kohlenstoff beim Erhitzen von kohlenstoffreichem Eisen bildet, bevor die Schmelzung eingetreten ist, zeigt keine, wenigstens keine erkennbare Krystallisation; man nennt ihn, da man die Operation des Erhitzens ohne Luftzutritt Tempern nennt, Temperkohle.

Grafitischer Kohlenstoff verhält sich in seinen beiden Arten unlöslich beim Kochen mit Salzsäure und bei der Behandlung mit Alkalien oder Alkohol, vorausgesetzt, dass Luftzutritt oder Einwirkung anderer sauerstoffabgebender Körper bei der Behandlung ausgeschlossen wird.

1. Der Grafit.

Der Grafit ist häufig deutlich in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, welche flachen Rhomboëdern entsprechen.

Auf dem Bruche eines grafitischen Eisens überzieht er der Regel nach in dünnen Schalen, oft nur durch die eigenthümlich schwarze Farbe und den hohen Glanz charakterisirt, die einzelnen Körner; in einem mikroskopischen Schliffe zeigt sich der Grafit in Form von Linien, welche sich der Regel nach zu mehreren in Knotenpunkten kreuzen. Werden die Grafittafeln schräg durchschnitten, so nehmen sie grosse, selten regelmässig begrenzte Flächen ein. Flach liegende Tafeln zeigen oft die Umgrenzung eines regelmässigen Sechsecks.

Die Menge des Grafits, welche im Eisen gelöst sein kann, hängt weniger von der Temperatur, als von der Gegenwart fremder Elemente ab. Wenn z. B. einem mit Kohlenstoff gesättigten Eisen Silicium zugeführt wird, so scheidet sich Grafit ab, der an die Oberfläche steigt, wenn das Eisen nicht vorher zum Erstarren gebracht wurde. Solcher Grafit kann dann durch äussere Einflüsse (Wind, Schlacke) vom Eisen losgetrennt und für sich in grosser Menge fortgeblasen werden. So erklärt sich der Ursprung des grössten Theiles des Garschaumes, welcher oft die Luft der Eisenhütten in ungeheuren Mengen in Form von Flitterchen erfüllt, während ein kleinerer Theil auch durch einfache Temperaturerniedrigung ausgeschieden werden kann.

Die Grafitblättchen schliessen oft Theile des Eisens, aus dem sie sich beim Erstarren ausschieden, ein. Das eingeschlossene Eisen ist in seiner Zusammensetzung nicht immer der Hauptmasse gleichartig zusammengesetzt. Häufig enthält es verhältnissmässig grössere Mengen Silicium.

Percy[1]) hält es für wahrscheinlich, dass nicht selten auch krystallisirtes Silicium dabei sei, da sich dieses Element während des Erstarrens des Eisens wie Kohlenstoff ausscheiden kann, doch ist das Vorkommen des krystallisirten Siliciums im Eisen, obwohl nicht unwahrscheinlich, doch immer noch fraglich.

Theoretisch wäre dieses Vorkommen nach der Analogie des von Wöhler aus geschmolzenem Zink abgeschiedenen[2]) nicht unmöglich, aber man kennt keinen zuverlässigen Nachweis der entsprechenden Erscheinung bei Eisen.

Richter in Leoben[3]) fand anscheinend krystallisirtes Silicium in einem Roheisen von Gradaz in Krain beim Behandeln mit Säuren in Form von metallglänzenden silberweissen Blättchen, welche beim Glühen mit Salpeter und Soda vollständig verschwanden. Die geglühte Masse löste sich fast vollständig in Wasser und aus der Lösung liess sich durch Eindampfen mit Salzsäure Kieselsäure abscheiden; aber Dr. Hahn wies nach, dass sich Eisensilicium ebenso verhalte.

Weder die Vermuthung Henry's, welcher zwischen den grafitischen Schuppen gelösten grauen Roheisens krystallisirtes Silicium gefunden haben wollte, noch die Percy's, welcher in grossen Grafitblättern von Dowlais-Hütte deshalb Silicium annahm, weil der beim Kochen mit Salzsäure daraus erhaltene Rückstand, mit geschmolzenem Kali im Goldtiegel behandelt, ein starkes Aufschäumen zeigte, wobei das entwickelte Gas sich wie Wasserstoff entzünden liess, haben Bestätigung erfahren, ebensowenig wie Sorby's Annahme von den in mikroskopischen Schliffen sichtbaren rothen Siliciumschuppen.

Allem Anscheine nach ist vielmehr der Grafit stets von kleinen Mengen Eisen und dessen anderen Bestandtheilen, namentlich Silicium, begleitet. Bei der Schwierigkeit, Silicium und Kieselsäure analytisch zu unterscheiden, wenn beide in kleinen Mengen vorkommen, ist nicht nachzuweisen, ob Silicium nur insoweit mit dem Grafit vorkommt, als davon im Eisen enthalten ist, und ob ein Ueberschuss als Kieselsäure eingemengten Schlackentheilen angehört.

Nach Bell[4]) zeigte der beim Abstrich eines Ofens zu Clarence gesammelte Garschaum in einem unmagnetischen Theile:

Kohlenstoff . . .	95,00	Proc.
Eisen	1,70	„
Sand	3,30	„

[1]) I, S. 189. — [2]) Vergl. Eisen und Silicium. — [3]) I, S. 169; Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1862, S. 320 u. Kerl, Handb. III, S. 38. — [4]) Principles of the manufacture of Iron and Steel 1884.

in einem magnetischen Theile:

Kohlenstoff . . .	54,80	Proc.
Eisen	31,20	„
Sand	14,00	„

Ein aus Bohrspänen gewonnener Grafit nach Umrechnung der Oxyde in Metalle ergab:

Kohlenstoff	78,32	Proc.
Eisen	18,26	„
Mangan	1,25	„
Silicium	0,75	„
Phosphor	1,42	„

Grafitblätter können sehr verschiedene Stärke haben. Bald treten sie in grossen vom Eisen unabhängigen, daher auch in der Luft und in den Gasströmen umherfliegenden metallglänzenden Flittern von erheblicher Dicke auf, bald überziehen sie die Oberflächen der Körner des Eisens in unmessbarer Stärke, bald finden sie sich in der Eisenmasse selbst knotenartig eingebettet vor. Im letzten Falle ist es der Regel nach schwer zu unterscheiden, ob der Grafit beim oder bald nach dem Erstarren ausgeschieden oder durch nachträgliche chemische oder mechanische Behandlung des von Neuem erhitzten Eisens zum Vorschein gekommen, also Temperkohle ist.

Grafit ist nicht in allen technisch verwertheten Eisenarten vorhanden. Er tritt um so häufiger und reichlicher auf, je mehr Gesammtkohlenstoff das Eisen besitzt, kommt daher am meisten im Roheisen vor.

2. Temperkohle.

Die Temperkohle oder grafitische Temperkohle, zuweilen, jedoch nicht zweckmässig, Glühkohle genannt, theilt mit dem Grafit die Eigenschaft, im festen Eisen mechanisch ausgeschieden, daher dem Auge sichtbar zu erscheinen.

Eine bestimmte, unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur begünstigt ihre Ausscheidung um so mehr, je kohlenstoffreicher das Eisen ist.

Die Temperkohle scheidet sich aus allen Eisensorten aus, welche amorphen Kohlenstoff in dem Zustande der Härtungskohle enthalten, wenn dieselben ohne Veränderung des festen Aggregatzustandes lange Zeit unter Luftabschluss geglüht werden.

Es ist aber klar, dass die Temperkohle bei einem ausreichend langsamen Abkühlen sich auch ohne nochmaliges Glühen eines Eisenstückes aus diesem abscheiden, und dass sie dann einerseits mit Carbidkohle, andererseits mit Grafit verwechselt werden kann.

Sie unterscheidet sich indessen von der Carbidkohle dadurch, dass sie von kochender Säure weder gelöst noch verflüchtigt wird, und ferner dadurch, dass sie nicht in Verbindung mit Eisen, sondern im reinen Zustande bei der Lösung des Eisens zurückbleibt.

Vom Grafit kann man sie nur unter dem Vergrösserungsglase durch ihre anscheinend unkrystallinische Beschaffenheit unterscheiden. Sie fühlt sich nicht fettig an, wie der Grafit, ist weniger widerstandsfähig gegen Druck und unter dem Finger zerreiblich. Allerdings färbt auch Grafit beim Reiben mit dem Finger ab.

Gegen Sauerstoff verhält sie sich leichter angreifbar als Grafit. Bei der Erzeugung des schmiedbaren Gusses durch Glühen von Eisen in Oxyden verschwindet sie durch Umwandlung in Kohlenoxyd, während der Grafit unberührt bleibt. Nach Forquignon [1]) kann die Temperkohle durch Glühen im trockenen Wasserstoffstrome vergast werden.

II. Der amorphe Kohlenstoff.

Amorpher Kohlenstoff, d. h. der ohne chemische Zerlegung des Eisens nicht sichtbare Kohlenstoff, ist der Regel nach in jedem technisch verwendbaren Eisen entweder für sich allein oder neben Grafit vorhanden.

Der Name „amorpher Kohlenstoff" bezeichnet im Gegensatz zu Grafit, dass dieser Kohlenstoff bei seiner reinen Abscheidung aus dem Eisen stets im amorphen Zustand auftritt. Oft gebraucht wird in gleicher Bedeutung der Ausdruck „chemisch gebundener Kohlenstoff", jedoch ist diese Bezeichnung nicht glücklich gewählt, da eine chemische Verbindung von bestimmter Zusammensetzung niemals, namentlich nicht von der ganzen Menge des hierhin gehörigen Kohlenstoffgehaltes nachgewiesen werden kann.

Durch Glühen eines nur amorphen Kohlenstoff haltenden Eisens kann, wie vorher angegeben wurde, eine Ausscheidung von Kohlenstoff hervorgerufen werden, welche in dem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln sich genau wie Grafit verhält, aber anscheinend nicht krystallisirt ist. Diese Art des Kohlenstoffs, welche als Temperkohle bezeichnet wurde, gehört daher nicht unter die Gruppe des amorphen Kohlenstoffs, von dem sie sich durch ihr Verhalten gegen Säuren unterscheidet und dadurch, dass sie dem Auge sichtbar auftritt.

Aller amorpher Kohlenstoff also ist dem Auge unsichtbar und unterscheidet sich von dem grafitischen Kohlenstoff durch die Löslichkeit in heissen Säuren.

Es giebt zwar Eisensorten, in denen der Kohlenstoffgehalt zum

[1]) Stahl und Eisen (Ledebur) 1888, S. 745.

Theil durch andere Elemente vertreten wird, aber frei von Kohlenstoff sind auch diese nicht. Man kann zwar aus reinem metallischen Eisen kohlenstofffreie Legirungen herstellen; jedoch finden diese in der Technik keine Anwendung.

Im flüssigen Eisen ist der amorphe Kohlenstoff, wie der Grafit, vollständig gelöst, daher von diesem nicht zu unterscheiden.

Beim Erstarren des Eisens bleibt der amorphe Kohlenstoff in der ganzen Masse gleichmässig oder in Gruppen vertheilt, ohne die Färbung des Metalls zu ändern, und lässt sich als solcher weder im Bruche, noch im Schliffe durch das blosse oder bewaffnete Auge auffinden.

Er ist oft allein im Eisen enthalten. So pflegt der Regel nach schmiedbares Eisen nur amorphen Kohlenstoff zu enthalten. Im Roheisen tritt er neben Grafit auf und selbst das grafitreichste Eisen enthält der Regel nach noch amorphen Kohlenstoff. Die Menge des Gesammtkohlenstoffs eines Eisens bedingt nicht unmittelbar diejenigen Mengen von Grafit und amorphem Kohlenstoff, welche sich nach dem Erstarren vorfinden, vielmehr kann je nach der Art der Abkühlung und auch nach der Art und Menge der sonst noch anwesenden Elemente die Ausscheidung von Grafit befördert, vermindert oder ganz unterdrückt werden.

Der amorphe Kohlenstoff ist theils so innig mit dem Eisen verbunden, dass durch keine mechanische Behandlung ohne Aenderung der Temperatur oder der chemischen Zusammensetzung des Eisens eine Ausscheidung zu erreichen ist. Ihn nennt man Härtungskohle (*hardening carbon*, *carbone de trempe*), weil er im gehärteten Stahl besonders reichlich auftritt; theils ist die Verbindung mit dem Eisen lockerer und dieser Kohlenstoff scheidet sich auch unter Einwirkung nur physikalischer Vorgänge aus, jedoch niemals rein, sondern stets in Verbindung mit Eisen; ihn nennt man Carbid- oder Cementkohle (*cement carbon*, *carbone ciment*).

3. Carbidkohle.

Die Carbid- oder Cementkohle, auch Glühkohle, Halbgrafit, chemisch gebundene Kohle genannt, unterscheidet sich dadurch von der grafitischen Kohle, dass sie sich in kochender Salzsäure löst, während sie bei Behandlung des Eisens mit kalter Salzsäure vom specif. Gewicht 1,124, ebenso wie grafitische Kohle, ungelöst zurückbleibt.

Cementkohle heisst der Stoff, weil er besonders im cementirten Eisen nachgewiesen worden ist. Der Name Glühkohle bedeutet, dass der Kohlenstoff sich in dieser Modification auch aus solchem Eisen durch Glühen ausscheiden kann, welches vordem nur die zweite Modification des amorphen Kohlenstoffs, die Härtungskohle, besass, der Name Halbgrafit deutet ihr gleiches Verhalten mit dem Grafit gegenüber kalter Salzsäure an; auch soll dieser Name bezeichnen, dass der bei der Lösung

in kalter Salzsäure abgeschiedene Stoff sich im Aussehen dem Grafit anschliesst. Der Name „gebundene“ oder „chemisch gebundene“ Kohle, der früher auch allem amorphem Kohlenstoff zu Theil wurde, soll die chemische Verbindung (Carbid) bezeichnen, in der sich dieser Kohlenstoff stets mit Eisen findet. Da diese Verbindung charakteristisch ist, soll im Folgenden die von Ledebur vorgeschlagene Bezeichnung Carbidkohle beibehalten werden.

Die Carbidkohle tritt in allen Eisenarten auf, welche langsam abgekühlt oder nach der Abkühlung wieder erhitzt worden sind, sowohl in grafithaltigem, wie in grafitfreiem Eisen, vorausgesetzt, dass die Wiedererhitzung nicht Weissglut, d. h. denjenigen Grad erreicht hat, bei welchem Carbidkohle in Härtungskohle übergeht.

Die Carbidkohle, welche durch Lösung des Eisens in kalter Salzsäure abgeschieden wird, ist niemals reiner Kohlenstoff, sondern mit so reichlichen Mengen von Eisen verbunden, dass diese nicht als Verunreinigung aufgefasst werden können. Im Gegentheil findet anscheinend stets ein so bestimmtes Verhältniss statt, dass auf eine chemische Verbindung geschlossen werden darf.

Diese Kohleneisenverbindung bildet im erstarrten Eisen krystallisirte Körper, welche von einer meist amorphen Eisenmasse umgeben werden. Diese krystallisirten Kohleneisenkörper (Carbidkörper) sind in allen Eisenarten vorhanden, um so reichhaltiger, je mehr Gesammtkohlenstoff vorhanden ist. Sie sind von mir nach ihrer Form als Krystalleisen, von Anderen (z. B. Müller) nach ihrer Zusammensetzung als Eisencarbid bezeichnet worden.

4. Härtungskohle.

Die Härtungskohle hat wie die Cementkohle ihren Namen von Rinmann erhalten, der sie besonders reichlich in dem durch plötzliche Abkühlung gehärteten Stahl nachwies. Man nennt sie auch Lösungskohle, weil man eine vollkommene Lösung im Eisen annimmt.

Sie ist im Gegensatz zu Grafit, Temperkohle und Carbidkohle auch in kalter Salzsäure vom specif. Gewicht 1,124 löslich oder geht bei der Behandlung des Eisens mit solcher Säure in Form von Gas (Kohlenwasserstoff) fort [1]).

Sie findet sich in jedem kohlenstoffhaltigen Eisen in um so grösserer Menge vor, je plötzlicher dasselbe erstarrt und abgekühlt war, fehlt aber auch nicht in langsam erstarrten Eisenarten. Am reichlichsten tritt sie innerhalb der Kohlenstoffgrenze des Stahls, d. h. zwischen 2,3 Proc. bis 0,6 Proc. Gesammtkohlenstoff, auf.

---

[1]) Also Unterschiede: Härtungskohle löslich in kalter, Carbidkohle löslich in heisser Säure, Grafit und Temperkohle unlöslich, erstere schwer, letztere leicht verbrennlich.

Einfluss der Menge des Gesammtkohlenstoffs und der Art der Abkühlung auf die Art des Kohlenstoffs.

Je mehr Kohlenstoff ein Eisen besitzt, d. h. je mehr sich der Kohlenstoffgehalt der oberen Grenze von 5 Proc. nähert, um so mehr ist dasselbe geneigt, aus dem Gesammtkohlenstoffe Grafit und aus dem amorphen Kohlenstoffe Carbidkohle auszusondern.

Die vollkommenste Aussonderung beider Kohlenstoffarten findet unter der Voraussetzung gleichen Gesammtkohlenstoffgehalts bei langsamem Erstarren aus dem flüssigen Zustande statt.

Je schneller dagegen das Eisen erstarrt, um so mehr Kohlenstoff geht in den amorphen Zustand überhaupt und um so mehr des amorphen Kohlenstoffs in den der Härtungskohle über. Härtungskohle fehlt niemals in reinem Kohlenstoffeisen; nur fremde Elemente, z. B. Silicium, vermögen sie ganz zu verdrängen. Mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes tritt um so mehr Carbidkohle zur Härtungskohle hinzu, je langsamer die Abkühlung erfolgte; unter denselben Umständen tritt bei weiterer Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der Carbidkohle Grafit hinzu.

Der Regel nach treten nur drei Fälle auf:

1. Zusammenvorkommen von Grafit, Temperkohle, Carbidkohle und Härtungskohle;
2. Zusammenvorkommen von Carbidkohle und Härtungskohle;
3. Alleinvorkommen von Härtungskohle.

Das Auftreten von Temperkohle allein ist ebenso wie das Auftreten von Grafit allein, oder wie von Grafit und Temperkohle allein zu den Ausnahmen zu rechnen. Von der Dauer einer erneuten Erhitzung ist meist das Auftreten von Temperkohle abhängig. Sie findet sich daher in allen Fällen, in denen gleichzeitig die Härtungskohle durch Glühen entsprechend vermindert und in Carbidkohle übergegangen ist.

Grafit spielt eine wesentliche Rolle nur im Roheisen, wenn er auch im Stahl, namentlich dem kohlenstoffreichen, nicht selten vorkommt; Carbidkohle spielt eine wesentliche Rolle nur im Stahl, ist ohne Bedeutung im Roheisen, wenig vertreten im Schmiedeisen; Härtungskohle ist im Schmiedeisen vorherrschend vorhanden und spielt im Stahl eine wesentliche Rolle. Temperkohle ist von Einfluss bei von neuem erhitztem Roheisen.

Hiernach ergiebt sich folgendes Bild, worin + die Gegenwart der Kohlenart bedeutet.

Langsam abgekühlt	Grafit	Temperkohle	Carbidkohle	Härtungskohle
Roheisen . . .	+	+	+.	+
Stahl	—	—	+	+
Schmiedeisen . .	—	—	—	+

Schnell abgekühlt	Grafit	Temperkohle	Carbidkohle	Härtungskohle
Roheisen . . .	—	—	+	+
Stahl	—	—	—	+
Schmiedeisen . .	—	—	—	+

Durch wiederholtes Erhitzen kann in allen Fällen zur Härtungskohle Carbid-, bei ausreichendem Kohlenstoffgehalte auch Temperkohle treten oder die Härtungskohle mehr oder minder ersetzen; Grafit kann dagegen erst kurz vor dem Schmelzen entstehen.

Ledebur nimmt an, dass die Temperkohle aus einer Fortsetzung desjenigen Zersetzungsprocesses hervorgehe, durch den sich im hellglühenden Zustande einer gleichartigen Eisenkohlenstofflegirung Carbidkohle abscheidet.

Ist dies zutreffend, so würde der Vorgang etwa folgender sein.

Flüssiges Kohlenstoffeisengemisch scheidet aus:

- Bei und kurz nach der Erstarrung
  - Grafit
  - In der Weissglut nach dem Erstarren
    - Temperkohle
    - In der Rothglut
      - Carbidkohle
      - Rest des Eisens mit Härtungskohle

Je schneller in irgend einer der Ausscheidungsperioden die Abkühlung erfolgt, um so weniger der bezeichneten Kohle scheidet sich aus.

Beim Härten des Stahls in Rothglut kann daher nur Carbidkohle in Härtungskohle übergeführt werden; in der Weissglut kann aus Temperkohle Carbid- oder Härtungskohle, beim und kurz nach dem Erstarren aus Grafit jede der anderen Kohlenarten entstehen.

Ledebur[1]) hat mehrere Eisensorten auf die drei letzten Kohlenstoffsorten untersucht und gefunden:

Procente:	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*
Härtungskohle . .	0,85	0,27	0,21	0,05	0,42	0,19	—
Carbidkohle . . .	1,23	—	0,51	0,67	1,07	0,97	0,13
Temperkohle . . .	1,26	3,04	2,21	0,91	—	0,04	—
Zusammen:	3,34	3,31	2,93	1,69	1,49	1,20	0,12

a und *b* ist ein Bruchstück der gehärteten Kruste eines Hartgusslaufrades, welches 108 Stunden in Holzkohlenpulver geglüht war, wobei sich die Härtungskohle auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Menge verringerte, die Carbidkohle verschwand und die Menge der Temperkohle wuchs.

c und *d* ist ein Stück Gusseisen mit weisser Bruchfläche, *c* einmal, *d* zweimal geglüht; das zweite Glühen erfolgte in Eisenumhüllung. Die Härtungskohle hatte sich zuletzt in Carbidkohle verwandelt, von der Temperkohle war über die Hälfte verschwunden.

[1]) Stahl und Eisen 1888, S. 746.

e ist schwedischer Cementstahl. Es fehlt auffallender Weise Temperkohle ganz, während sehr viel Härtungskohle vorhanden ist.

f ist Remscheider Cementstahl, *g* von einem Flusseisenblock aus dem basischen Martinofen. Die Differenz des Gesammtkohlenstoffgehaltes in dem nur Carbidkohle enthaltenden Eisen gegen die Menge der Carbidkohle beruht auf einem Analysenfehler.

Uebrigens ist, wie sich später ergeben wird, diese Reihenfolge nicht unbedingt an den Erstarrungspunkt, die Weiss- und die Rothglut, gebunden, vielmehr beginnt z. B. bei der Wiedererhitzung kohlenstoffhaltigen Eisens, bei welcher die umgekehrte Reihenfolge natürlich wäre, bereits bei sehr geringer Temperatur (210° C.) die Umwandlung der Härtungskohle in Carbidkohle. Ausserdem ist für diese und die weiteren Umwandlungen der Gesammtkohlenstoffgehalt maassgebend.

Menge des Kohlenstoffs.

Maximum. Obwohl technisch verwerthete Eisenarten mit 5 Proc. Kohlenstoff vorkommen, welche, wenn sie reines Kohlenstoffeisen wären, der Formel Fe_4C entsprechen würden [1]), finden sich doch solche Eisensorten niemals ohne einen Mangangehalt.

Reines Kohlenstoffeisen lässt sich nur mit weniger als 5 Proc. Kohlenstoff darstellen [2]).

Karsten [3]) hatte zwar als Maximalgehalt 5,93 Proc. angenommen, aber offenbar war das von ihm untersuchte Eisen nicht reines Kohlenstoffeisen.

Dick und Hochstätter [4]) haben in Percy's Laboratorium eine Menge von Schmelzversuchen vorgenommen, bei welchen sie Kohle, in Gestalt von Russ durch Verbrennung von Terpentinöl oder Campher hergestellt, im Ueberschuss und reines Eisenoxyd anwandten. Sie erhielten 4,20 und 4,56 Kohlenstoff; Hochstätter gelangte unter Benutzung von Holzkohle oder Grafit zu 4,63 Proc. Riley erhielt beim Glühen von reinem Eisen in Holzkohle etwas mehr als 4 Proc. [5]). Ein grösserer Kohlenstoffgehalt, welcher wahrscheinlich geschmolzenem Eisen eingeflösst werden kann, scheidet sich beim Erstarren als Garschaum an der Oberfläche wieder aus.

---

[1])
$$\begin{array}{ll} Fe_4 = 56 \times 4 = & 224 \\ C \;\; = 12 \qquad\; = & \underline{\;12\;} \\ & 236 \end{array}$$
enthält rechnungsmässig 5,084 Procent Kohlenstoff.

[2]) Castner (Elektrot. Zeitschr. 1889, S. 195) hat durch Glühen eines innigen Gemenges von Eisenpulver und Theer FeC_2 erhalten, welches indessen nur als Gemenge von Kohleneisen und Kohlenstoff anzusehen ist, sonst 30 Proc. haben würde. — [3]) I, S. 144 und 146. — [4]) I, loc. cit. — [5]) Iron and steel 1877; I, S. 162; Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 43, p. 186.



Die bezüglichen Versuche waren folgende:

Dick's Versuch. Kohle wurde in Gestalt von Russ durch Verbrennung von Terpentinöl oder Kamphin dargestellt. Das Eisenoxyd wurde zum Theil durch Auflösung feinen Eisendrahts in Chlorwasserstoffsäure, Oxydation durch Salpetersäure und Fällung durch Ammoniak, folgendes Auswaschen u. s. w. erhalten, zum Theil durch Kochen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpetersäure, Fällung durch Ammoniak u. s. w. Als Gefässe wurden Thontiegel angewandt, welche mit Kamphinkohle gefüttert waren.

1. Eine Mischung von Eisenoxyd (aus Eisenchlorid) und überschüssiger Kohle wurde heftig erhitzt. Mehrere Kugeln und ein Metallkönig wurden erhalten, an welchem letzteren eine sehr geringe Menge Schlacke anhaftete. Unter dem Hammer zersprang der König, ohne sich auszuplatten; sein Bruch war dunkelgrau und ziemlich gleichmässig, sein specifisches Gewicht 7,08; er konnte als ein sehr grafitisches Eisen bezeichnet werden. Zwei Eisenbestimmungen durch Titriren mit einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali ergaben:

Erste Bestimmung: Eisen in Proc.	95,73
Zweite „ „ „ „	95,87
Mittel	95,80
Kohlenstoff in Proc., bestimmt durch den Verlust	4,20

2. Eine grössere Menge derselben Mischung wurde in gleicher Art und Weise erhitzt und ergab eine Menge kleiner Könige und Metallkügelchen. Die Könige erschienen auf dem Bruche nicht gleichförmig und einzelne Theile liessen sich leichter schneiden als andere. Das specifische Gewicht eines der Könige wurde zu 7,097 gefunden. Unter dem Hammer zersprang derselbe sofort. In einem Theile erschien der Kohlenstoff in grösseren Blättern als im anderen, übrigens aber war dies ganze Eisen sehr grafitisch. Vier Eisenbestimmungen durch Titriren mit einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali zeigten folgende Resultate:

1. Bestimmung: Eisen in Proc.	96,75
2. „ „ „ „	97,42
3. „ „ „ „	96,40
4. „ „ „ „	96,03

Hieraus ergiebt sich, dass das Metall in seiner Zusammensetzung nicht gleichmässig war.

3. Eine Mischung von Eisenoxyd (aus schwefelsaurem Eisenoxydul) mit Kohle wurde in gleicher Weise erhitzt. Neben einem grösseren Könige wurden viele kleine Kügelchen erhalten. Man versuchte durch abermaliges Erhitzen des Tiegels die letzteren zu vereinigen, aber dies gelang nicht. Der grössere König wurde zerbrochen. Sein Bruch war ganz ungleich dem der Könige aus den vorher beschriebenen Versuchen; sein specif. Gewicht zeigte sich = 6,968. Ein Stück davon wurde in

Chlorwasserstoffsäure digerirt und der Grafit auf die übliche Weise gesammelt. Das Gewicht des letzteren veränderte sich nicht bei abermaligem Digeriren in starker Chlorwasserstoffsäure. Das Eisen wurde durch Titriren mit doppelt-chromsaurem Kali bestimmt; man fand:

Eisen in Proc. . . .	95,66
Grafit „ „	4,56
	100,22

Von dem bei diesen Experimenten erzeugten Metall wurde eine besondere Probe analysirt, um zu sehen, ob sich ein klarer Beweis für die Gegenwart darin enthaltenen amorphen Kohlenstoffs finden liesse. Es wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei sich stinkendes Wasserstoffgas entwickelte. Der ausgewaschene Rückstand wurde mit einer Kalilösung gekocht, aber dieselbe färbte sich nicht im geringsten, noch erschien ein Niederschlag bei Neutralisation vermittelst Chlorwasserstoffsäure; während doch, wenn Gusseisen, welches nur einen merklichen Gehalt an amorphem Kohlenstoff hat, in dieser Weise behandelt wird, die Kalilösung sich braun färbt und braune Flocken kohliger Materie bei der Neutralisation mit Säuren niederfallen. Es erscheint daher sicher, dass, wenn nicht aller, so doch beinahe aller Kohlenstoff in dem reducirten Eisen der beschriebenen Experimente sich im Zustande des Grafits befand.

Hochstätter's Versuche.

1. Wasserfreies, künstlich dargestelltes Eisenoxyd, welches frei von Schwefel, aber nicht ganz frei von Kieselsäure war, wurde angewandt. Dasselbe wurde innig mit einem beträchtlichen Ueberschuss an Holzkohle zusammengerieben. Die Mischung wurde in einem mit Kohle gefütterten Tiegel an zwei Tagen je vier Stunden einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur ausgesetzt. Der wohl geschmolzene König war grau, matt und ziemlich feinkörnig im Bruche. Er enthielt 95,85 Proc. Eisen; der Kohlenstoff wurde nicht bestimmt. Grafit zeigte sich weder deutlich auf dem Bruche, noch fand er sich auf der Oberfläche des Königs. Das Wasserstoffgas, welches sich unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entwickelte, hatte einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

2. Dasselbe Eisenoxyd, welches zum vorigen Experiment gebraucht worden war, wurde mit $^1/_5$ seines Gewichts an Ceylonischem Grafit (welcher $1^1/_2$ bis 2 Proc. erdige Verunreinigungen enthielt) innig gemischt. Die Mischung wurde in einen Grafittiegel gethan und mit einer gut festgedrückten Decke von Grafit versehen. Der Tiegel ward bedeckt und acht Stunden lang einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, wie beim vorigen Experiment, ausgesetzt, dann schnell abgekühlt. Auf dem Boden fand sich ein gut geschmolzener König. Auf der Oberfläche dieses Königs zeigten sich glänzende Schuppen von Grafit, welche sich aus dem Eisen ausgeschieden zu haben schienen. Der Bruch des

Königs war dunkelgrau und zeigte kleine glänzende Schuppen von stark grafitischem Glanz. Das Metall enthielt 95,13 Eisen und 4,63 Proc. Grafit, welcher direct unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln bestimmt wurde.

Schafhäutl's und Sefström's Versuche. Nach Schafhäutl's Beobachtungen soll sich Grafit niemals in Schmelztiegeln gebildet haben bei Anwendung reinen Eisens und reinen Kohlenstoffs, es sei denn, dass das schwarze Oxyd auf der Oberfläche die Wände des Tiegels anzugreifen anfing [1]), d. h. Silicium in das Roheisen überging.

Grafit hat sich nun aber ganz sicher bei den vorher beschriebenen Experimenten gebildet, bei denen doch ein Contact zwischen dem Eisenoxyd und den Tiegelwänden thatsächlich durch das Kohlenfutter, welches frei von Kiesel war, verhindert wurde. In dem citirten Aufsatze spricht Schafhäutl über die Bedingungen, welche wesentlich zur Bildung von Grafit beitragen; schon Percy war der Ansicht, dass, ohne über die Beobachtungen und Experimente desselben zu urtheilen, seine Schlussfolgerungen als ungenügend bezeichnet werden müssen; seine Schlüsse sind auf Voraussetzungen gegründet, die nur als Vermuthungen erscheinen.

Folgende Experimente sind von Sefström angestellt worden [2]): Eisendraht aus Taberger Eisen wurde in einen Kohlentiegel gethan, mit einer Decke von kohlensaurem Kalke versehen und im Gebläseofen $1^1/_4$ Stunden erhitzt. Es wurde ein gut geschmolzener Gusseisenkönig erhalten, dessen Bruch grau und blätterig war. Das Eisen hatte um 4,34 Proc. an Gewicht zugenommen. — Åkerby-Stahl, welcher unter denselben Bedingungen erhitzt wurde, verwandelte sich in dieselbe Art Gusseisen, bei einer Gewichtszunahme von 3,89 Proc. Bei einem dritten Versuche wurde Eisendraht auf Kalk gelegt und mit Holzkohle bedeckt; derselbe schmolz vollkommen und nahm um 3 Proc. an Gewicht zu; der Bruch des Königs hatte ein ungewöhnliches Ansehen: nach der Oberfläche zu zeigte er einen dünnen sammet-schwarzen Rand, aber im Inneren war er silberhell und zeigte flache krystallinische Flächen, welche so gross waren, dass sie sich fast quer durch den ganzen König erstreckten. Das Eisen war hart wie schwach gehärteter Stahl und zeigte bedeutende Schmiedbarkeit. Als das Experiment wiederholt wurde, erhielt man einen König, welcher an der Oberfläche dunkel und innen weiss war, aber dicht und durchaus nicht krystallinisch. Es zeigte sich kein Unterschied im Erfolge, wenn kaustischer statt kohlensauren Kalkes angewandt wurde.

Mannesmann's Versuche. Mannesmann hat beim schnellen Glühen von Schmiedeisen in Holzkohle weisses Roheisen mit 4,76 Proc.

---

[1]) Phil. Mag. 15, S. 423, 1839. — [2]) Journ. f. techn. u. öcon. Chem. Erdmann, 10, S. 163, 1831.



Kohlenstoff erhalten [1]) und hiermit dürfte das erreichbare Maximum vorliegen.

Derselbe [2]) fand, dass ein Schmiedeisenstück von 17 mm Dicke, 10 mm Breite, 20 mm Höhe im glühenden Tiegel, mit Holzkohle umgeben, in zwölf Minuten zu starker Weissglut gebracht und darauf 45 Minuten darin gehalten, eine 3 bis 5 mm dicke Kruste von Weisseisen mit 4,76 Proc. Kohlenstoffgehalt zeigte [3]).

Bei einer zweiten Probe fand sich eine Weisseisenkruste von 3 mm, darunter ein $2^1/_2$ mm starker stahlartiger Uebergang.

Das Weisseisen war in beiden Fällen scharf begrenzt und im Bruche ganz gleichmässig.

Vielfache Wiederholungen dieser Versuche ergaben Krusten von Weisseisen mit 2 bis 4,76 Proc. amorphem Kohlenstoff, helles und dunkeles Graueisen, alles ohne Schmelzung.

Howe [4]) giebt zwar an, dass sich Eisen mit Kohlenstoff bis hinauf zu 7 Proc. in allen Verhältnissen vereinigen könne, aber er führt dafür keine Beweise an.

Bei allen vorangegebenen Experimenten ist nicht zu vergessen, dass unter Grafit aller in heisser Säure unlösliche Kohlenstoff, also auch Temperkohle einbegriffen ist. Richtiger hätte der gefundene Kohlenstoff daher nur als grafitischer Kohlenstoff bezeichnet werden dürfen. Da zwischen Grafit und Temperkohle ein scharfer chemischer Unterschied noch nicht aufgefunden ist, vielmehr das äussere Ansehen einerseits, das Verhalten gegen Sauerstoff andererseits entscheiden muss, so ist also der Beweis für die Bildung wirklichen Grafits durch Ausscheidung aus einem festen Eisen vor dem Schmelzen ohne Gegenwart eines anderen Elementes (Silicium) noch nicht geführt.

Maximum der verschiedenen Kohlenstoffarten.

Das Maximum vom Gesammtkohlenstoff, ebenso wie das Maximum von Grafit und von amorphem Kohlenstoff, welches in kohlenstoffhaltigem Eisen überhaupt vorkommt, wird vielmehr durch Gegenwart anderer Elemente, besonders von Mangan und Silicium, bedingt als durch Temperaturen.

Das Maximum des amorphen Kohlenstoffgehaltes kommt nur in Gegenwart von Mangan, das von Grafit nur in Gegenwart von Silicium vor, beide können dann 5 Proc. erreichen oder sogar überschreiten. Eine einzige Analyse eines aus Frischschlacke nach der Methode von Lang

[1]) Verhandl. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefl. 1879. — [2]) Ibid., Verhandl. S. 88. — [3]) Die Belegstücke für die Mannesmann'schen Versuche finden sich in der eisenhüttenmännischen Sammlung der königl. Bergakademie zu Berlin. — [4]) Engineering and Mining Journ. 1887, p. 186.



und **Frei** hergestellten Roheisens scheint die Möglichkeit zu zeigen, dass auch ohne Mangan amorpher Kohlenstoff auf 5 Proc. steigen kann.

Die Analyse giebt an [1]):

Eisen	94,03
Amorpher Kohlenstoff	5,14
Silicium	0,40
Phosphor	0,32
Schwefel	Spur
Mangan	0,00

sie bedürfte indessen einer weiteren Bestätigung, die bisher noch nicht erfolgt ist [2]).

Wie gross der Gehalt an Carbid-, an Härtungs- oder an Temperkohle allein sein kann, wenn fremde Elemente fehlen, ist noch nicht ermittelt.

Chemische Verbindungen zwischen Eisen und Kohlenstoff.

Im flüssigen Eisen ist aller Kohlenstoff gleichartig gelöst, wenigstens ist es nicht möglich, nachzuweisen, dass im flüssigen Eisen bereits die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs fertig gebildet bestehen. Auch ist die Wahrscheinlichkeit dafür gering, wenngleich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint.

Die Wahrscheinlichkeit spricht deshalb gegen das Bestehen bestimmter Modificationen von Kohlenstoff im flüssigen Eisen, weil durch die Art der Abkühlung beim Erstarren eine Modification in die andere übergeführt werden kann.

Andererseits will **Eyferth** [3]) gefunden haben, dass Zinn, wenn es flüssigem Roheisen zugesetzt wird, nur denjenigen Kohlenstoff verdränge, welcher sich als Grafit beim Erstarren ausscheiden würde, während der amorphe Kohlenstoff nicht beeinflusst wird. Wären die Versuche **Eyferth's** ausgedehnter und wäre ihnen nicht durch Versuche **Rammelsberg's** die Möglichkeit entgegengestellt worden, durch Zinn auch aus nur amorphen Kohlenstoff haltendem Eisen Kohlenstoff in Form von Grafit abzuscheiden, so würde hier der Beweis vorliegen, dass Grafit bereits im gelösten Zustande seine bestimmte Modification hat, etwa wie in wässeriger Lösung rechts- und linksdrehender Zucker neben einander bestehen können, obwohl beide chemisch gleich zusammengesetzt sind.

Erstarrt das Eisen, so scheidet sich der grafitische Kohlenstoff zwar in inniger Verbindung mit Eisen aus, er bildet aber keine chemische Verbindung mit demselben. Beim wiederholten Schmelzen löst er sich

---

[1]) I, S. 255. — [2]) Vergl. S. 45. — [3]) I, S. 216.

einfach im Eisen wieder auf, ohne bei dem geringeren specifischen Gewichte (2,3 gegen 7,8) an der Oberfläche zu bleiben. Einen Beweis dagegen, dass der Grafit im flüssigen Roheisen als solcher enthalten sei, liefert die angegebene Thatsache ohne Weiteres nicht, denn auch gefrorener Alkohol, der mechanisch mit gefrorenem Wasser gemischt ist, bildet beim Schmelzen eine gleichartige Flüssigkeit mit dem Wasser.

Der Versuch, das kohlenstoffhaltige Eisen, wenigstens soweit es nur amorphen Kohlenstoff besitzt, insgesammt als eine chemische Verbindung zu erklären, musste scheitern, weil, wie das Mikroskop lehrt, kein Eisen eine gleichartige Masse bildet. Eine chemische Verbindung muss aber in allen Theilen gleichartig sein. Schon Karsten kam zu dieser Ueberzeugung auf Grund seiner 25 Jahre lang fortgesetzten Arbeiten [1].

Karsten's grundlegende Ansichten sind im Folgenden kurz zusammengefasst:

Karsten [2]) nahm an, dass das Maximum von Kohle im Eisen 5,93 Proc. betrage. Aus früheren Untersuchungen glaubte er ein Carburet [3]) von unveränderlicher Zusammensetzung annehmen zu müssen, welches die Eigenschaften besitze, sich in bestimmten oder unbestimmten Verhältnissen mit dem Eisen zu verbinden, und dass das Verhältniss dieses Carburets zum Eisen über die Natur und die Eigenschaften des Eisens entscheide. Es wurde als Polycarburet bezeichnet. Aber 25 Jahre lang fortgesetzte Analysen führten nicht zu dem Resultate, ein Carburet darstellen oder abscheiden zu können, dessen bestimmte chemische Zusammensetzung als unzweifelhaft zu betrachten gewesen wäre. „Das reine, von Kohle ganz befreite Eisen", schreibt Karsten, „ist ein so weiches Metall, dass es der Abnutzung durch Reibung nur geringen Widerstand leistet und zu den meisten Anwendungen, die von dem Eisen gemacht werden, unbrauchbar sein würde. Durch die Verbindung mit Kohle innerhalb gewisser Grenzen wird die Festigkeit, auch die Elasticität, Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Eisens erhöht. Die Zunahme an Härte macht sich vorzüglich dann in einem auffallenden Grade bemerklich, wenn das Metall nach vorangegangener starker Erhitzung plötzlich abgekühlt wird. Dies Verhalten des kohlehaltenden Eisens ist es, von welchem man den Unterscheidungsgrund zwischen Stahl und Schmiedeisen [4]) entnommen hat, indem man übereingekommen ist, alles Schmiedeisen, welches durch plötzliches Ablöschen an Härte zunimmt, Stahl zu nennen. Aus den Analysen von vielen Eisenarten hat sich nun das Resultat ergeben, dass der Kohlegehalt des Eisens bis 0,2, ja selbst bis 0,25 Proc. steigen kann, ehe dasselbe durch Ablöschen bedeutend härter wird. Je reiner das Eisen ist und je weniger fremdartige Beimengungen, besonders von Silicium, Schwefel und Phosphor, dasselbe enthält, desto bedeutender kann der Kohlegehalt sein, ehe die Härte-

[1]) I, S. 144. — [2]) Ueber die Carburete des Eisens, von Karsten. Geles. in der Akad. d. Wissensch. 5. November 1846. — [3]) Jetzt Carbid genannt. — [4]) Von Karsten Stabeisen genannt.



zunahme durch plötzliche Temperaturerniedrigung bemerkbar wird. Bei dem besten schwedischen Stabeisen, so wie bei dem Schmiedeisen, welches in Deutschland aus Spath- und Braun-Eisenstein dargestellt wird, trägt ein Kohlegehalt von 0,35 Proc. noch nicht zur Erlangung einer bedeutend grösseren Härte des Eisens nach dem Ablöschen bei, indess ist der Grad der Härte doch so beträchtlich, dass dem Metall der Name des stahlartigen Eisens mit Recht zukommt. Von diesem harten und festen oder stahlartigen Eisen ist der Uebergang in Stahl so unmerklich, dass es nothwendig ist, irgend ein empirisches Merkmal anzunehmen, an welchem sich erkennen lässt, ob das Metall noch Schmiedeisen oder schon Stahl genannt werden soll. Erlangt das Eisen durch Aufnahme von Kohle nach dem Ablöschen den Grad der Härte, dass es am Feuerstein Funken giebt, so kann es erst auf den Namen Stahl Anspruch machen, und dieser Grad der Härte wird erreicht bei einem Kohlegehalt von 0,5 Proc. bei dem von fremden Beimengungen weniger freien, und bei einem Kohlegehalt von 0,65 Proc. bei dem von fremden Beimischungen fast völlig befreiten Stabeisen .... Bei letzterem entspricht ein Kohlegehalt von 1,0 bis 1,5 Proc. demjenigen Verbindungsverhältniss, bei welchem der Stahl nach dem Härten die grösste Härte und zugleich die grösste Festigkeit besitzt. Bei noch mehr erhöhtem Kohlegehalt erlangt der Stahl zwar eine grössere Härte, aber er verliert schon an Festigkeit, und die Schweissbarkeit wird so gering, dass der Stahl, dessen Kohlegehalt bis 1,75 Proc. gestiegen ist, fast alle Schweissbarkeit verloren hat. Steigt der Gehalt an Kohle bis 1,8 Proc., so lässt er sich nur mit grosser Schwierigkeit noch unter dem Hammer bearbeiten und ausstrecken, obgleich er dann mit einer sehr grossen Härte noch einen beträchtlichen Grad von Festigkeit verbinden kann. Stahl, der 1,9 Proc. Kohle und darüber aufgenommen hat, ist nicht mehr schmiedbar in der Hitze, und mit einem Kohlegehalt von 2 Proc. scheint die Grenze zwischen Stahl und Roheisen erreicht zu sein, indem sich das Product im weichen Zustande, nämlich vor dem Härten, in der Hitze nicht mehr ausstrecken lässt, ohne rissig zu werden und unter dem Hammer zu zerfallen."

„So lange man Roheisen kennt, hat man die weisse und die dunkele Art unterschieden. Beide Körper sind in ihren physikalischen Eigenschaften zu sehr verschieden, als dass man den Unterschied in der Farbe, in der Härte, in der Festigkeit und Sprödigkeit hätte übersehen können. Dazu kommt das ganz verschiedene Verhalten in der Schmelzhitze, indem das graue Roheisen einen ungleich höheren Grad der Temperatur zum Schmelzen erfordert, als das weisse, und fast plötzlich aus dem starren in den dünnflüssigen Zustand übergeht, wogegen das weisse Roheisen bei geringeren Graden der Temperatur zuerst eine weiche, dann eine breiartige Masse bildet, ehe der Zustand der Flüssigkeit eintritt. Früher glaubte man den Grund des ganz verschiedenen Verhaltens des weissen und des grauen Roheisens in dem grösseren Kohlegehalt des letzteren gefunden zu haben; jetzt weiss man, dass jene Voraussetzung

unrichtig war und dass die Eigenschaften des Roheisens nicht bloss von der Grösse des Kohlegehaltes, sondern weit mehr noch von dem Verbindungszustande der Kohle mit dem Eisen abhängig sind. Das graue Roheisen lässt sich durch plötzliches Erstarren nach erfolgtem Schmelzen in weisses, das weisse durch hochgesteigerte Hitze nach dem Schmelzen und durch absichtlich verzögertes Erstarren in graues Roheisen umändern, ohne dass in dem einen oder anderen Falle das Mischungsverhältniss zwischen Eisen und Kohle verändert wird [1] . . . . . Man weiss jetzt, dass das graue, weiche und in der gewöhnlichen Temperatur sogar geschmeidige Roheisen ein Gemenge von Stahl oder auch von stahlartigem Eisen mit Kohle, das weisse, harte und spröde Roheisen aber eine wirkliche chemische Verbindung des Eisens mit der ganzen Menge der im Roheisen befindlichen Kohle ist. Die Analogie zwischen dem grauen und dem weissen Roheisen einerseits und dem nicht gehärteten und gehärteten Stahl andererseits ist ganz unverkennbar, aber niemals hat man in dem langsam erstarrten, nicht gehärteten Stahl eine Spur von ungebundener Kohle [2] gefunden. Selbst in dem Gussstahl, der 1,9 bis 2 Proc. Kohle enthält, und welcher sich wegen dieses hohen Kohlegehaltes nicht mehr schmieden lässt, wird nach dem möglichst verzögerten Erstarren keine ungebundene Kohle aufgefunden. Erst wenn der Kohlegehalt des Eisencarburets bis 2,25 oder bis 2,3 Proc. gestiegen ist, sondert sich die Kohle in dem langsam erstarrten Gemenge ab und dies giebt dadurch seine wahre Roheisennatur zu erkennen .... Je mehr der Kohlegehalt des Roheisens von jenem Minimo bis zum Maximo von 5,93 Proc. [3] zunimmt, desto lichter wird die Farbe und desto grösser die Härte der weissen Varietät."

Percy bespricht die aufgestellten Theorien von Karsten und Anderen ausführlich [4]).

„Es sind", sagt er, „zahlreiche Analysen von Spiegeleisen veröffentlicht worden, wonach der Kohlenstoffgehalt desselben ungefähr 5 Proc. beträgt und sich ganz oder grösstentheils in chemisch gebundenem Zustande befindet. Das entspricht der Formel Fe_4C, welcher als berechneter Gehalt an Eisen 94,92 Proc., an Kohlenstoff 5,08 Proc. zukommen. Hieraus wird geschlossen, dass diese Art des Roheisens eine bestimmte chemische Verbindung sei. Hiergegen muss aber angeführt werden, dass in allen Analysen von Spiegeleisen, welche dem Verfasser bekannt sind, sich ein Mangangehalt findet, der selten unter 4 Proc. sinkt, oft weit darüber

[1]) Dass dies nicht so allgemein wahr ist, als es Karsten annahm, wird weiter unten gezeigt werden.

[2]) Dies ist nicht zutreffend. Grafitgehalt findet sich nicht selten in kohlenstoffreichem Stahle.

[3]) Dass hierzu der Mangangehalt wahrscheinlich beiträgt, ohne welchen ein so hoher Kohlegehalt im Eisen nicht existiren kann, wird gleichfalls weiter unten gezeigt werden.

[4]) I, S. 153 u. f.

steigt. Obwohl sich nun Eisen und Mangan in chemischer Beziehung sehr nahe stehen, so darf man doch die Formel Fe_4C nicht eher mit Recht annehmen, ehe nicht die Gegenwart von Mangan als unwesentlich nachgewiesen ist. Es tritt natürlich die Frage in erste Reihe: Giebt es zuverlässige Analysen von Spiegeleisen, welche der genannten Formel entsprechen, ohne Mangan aufzuweisen? Der Verfasser hat vergeblich nach solchen gesucht und jede Probe charakteristischen Spiegeleisens, welche er selbst analysirt hat, enthielt eine beträchtliche Menge Mangan. Uebrigens darf man in dieser Beziehung die Citate metallurgischer Werke nicht ohne Kritik aufnehmen. So sind in Kerl's Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde [1]) Spiegeleisen-Analysen tabellarisch zusammengestellt, und es befindet sich hierunter eine [2]) von Karsten, in welcher der Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff zu 5,11 angegeben ist [3]), aber kein Mangan; wenn man indessen Karsten's eigene Angaben nachschlägt, findet man ausdrücklich angeführt, dass auf Mangan nicht geprüft worden ist [4]). Ein anderes manganfreies Spiegeleisen ist nach Kerl's Tabelle das von Alais, analysirt von Schafhäutl; es enthält zwar 5,80 Proc. Kohlenstoff im gebundenen Zustande, aber ausserdem 0,65 Proc. Schwefel, 1,86 Proc. Silicium, 0,11 Proc. Aluminium und 4,05 Proc. Arsenik, kann also doch keineswegs eine Rechtfertigung für Aufstellung der Formel Fe_4C abgeben. Das Spiegeleisen, welches Schafhäutl in seinem Aufsatze über Stahl als Typus für diese Art Roheisen aufstellt, hatte nach seiner Analyse [5]):

Eisen	88,961
Kohlenstoff	5,440
Mangan	4,003
Silicium	0,179
Stickstoff	1,200
Kupfer	0,166
Zinn	0,116
	100,065.

„Ferner befinden sich in der citirten Zusammenstellung zwei Analysen von Buchner ohne Mangan. Schlägt man aber auch hierfür die Quellen [6]) nach, so sieht man, dass Buchner nur den Kohlenstoff- und Siliciumgehalt bestimmt hat, ja dass er gerade wegen des verhältnissmässig niedrigen Kohlenstoffgehaltes an der Zusammensetzung nach der

[1]) I, S. 769, 1861.

[2]) Nicht drei, wie Percy nach der ersten Auflage des genannten Werkes irrthümlich citirt, denn Nr. 9 und 10 der Analysen beziehen sich nicht auf wahres Spiegeleisen. Ueberhaupt gereicht es nicht dem Autor zum Vorwurf, durch Negationsstriche angedeutet zu haben, sowohl dass ein Stoff nicht vorhanden, als auch dass nach ihm nicht gesucht sei, sondern nur demjenigen, der, ohne die Quellen zu studiren, hierauf Schlüsse gründet.

[3]) Nr. 4 der Tabelle loc. cit. — [4]) Eisenhüttenkunde I, S. 592, 1841. — [5]) Chemical Gazette, 14, p. 230, 1856. — [6]) Polyt. Centralbl. 1858, S. 61.

Formel Fe_4C zweifelt und annimmt, Spiegeleisen sei eine Verbindung eines noch unbekannten Kohleneisens mit reinem Eisen. Die einzige Analyse, welche auf Vollständigkeit Anspruch macht, ohne Mangan nachzuweisen, ist die eines nach Lang und Frei's Methode aus Frischschlacken hergestellten angeblichen Spiegeleisens [1]." Diese Analyse ist auf Seite 40 mitgetheilt. Sie beruht wahrscheinlich auf einem Irrthum, da die steierischen Frischschlacken stets Mangan enthalten haben und es nicht wahrscheinlich ist, dass bei der Darstellungsart, bei welcher die Kohle der Beschickung innig eingemischt wurde, kein Mangan in das Roheisen gegangen sei.

„Gurlt sagt in einer Arbeit über die Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen, dass man Spiegeleisen von einer Zusammensetzung, die der Formel Fe_4C entspricht, selten im Zustande absoluter Reinheit finde [2], er giebt aber nicht an, ob er es jemals absolut rein gesehen habe, und daher darf man wohl annehmen, dass dies nicht der Fall ist."

„Vor vielen Jahren schon kam Bromeis zu dem Schlusse, dass andere Stoffe als der Kohlenstoff wohl die krystallisationsähnliche Beschaffenheit des Spiegeleisens bedingen möchten, und dass ein solcher Stoff nur in dem Mangan zu finden sei, dessen Gehalt stets sehr hoch, bei einigen von ihm analysirten Stücken sogar auf 7 Proc. gefunden war [3]. Eine schöne Probe deutschen Spiegeleisens analysirte Tookey in Percy's Laboratorium und fand darin 11,12 Procent Mangan und 4,77 Procent Kohlenstoff. T. H. Henry fand 11,50 Proc. Mangan in einem aus Franklinit in den Vereinigten Staaten erzeugten Spiegeleisen und dabei 6,90 Proc. Kohlenstoff, Fresenius in einem zu Lohe aus Spatheisenstein erblasenen 10,707 Proc. Mangan und 4,323 Proc. Kohlenstoff, Richter in einem Kärnthischen (Jauerburg) 7,578 Proc. Mangan, aber auch 1,902 Proc. Silicium, und in einem böhmischen (Theresienthal) 22,183 Proc. Mangan neben 2,732 Proc. Silicium, aber nur 2,311 Proc. Kohlenstoff; das letztere wurde nicht vom Magnet angezogen und fällte nicht metallisches Kupfer aus einer neutralen Lösung des Chlorids (CuCl), sondern reducirte es nur zu Chlorür (Cu_2Cl), welches niederfiel [4]."

„Alle angegebenen Thatsachen sprechen gegen die Existenz einer festen Verbindung von der Formel Fe_4C, dagegen schliessen sie eine solche von der Formel $(Fe, Mn)_4C$ oder einer ihr nahekommenden Zusammensetzung nicht aus, da die Aequivalente des Mangans und Eisens sich in runden Zahlen wie 20 : 21 (54,8 : 55,88 nach L. Meyer) verhalten. Das Beiwort fest ist absichtlich gebraucht, denn es ist leicht glaublich, dass im flüssigen Zustande eine Verbindung bestehen kann, die nahezu oder ganz der Formel Fe_4C entspricht. So scheidet sich bei dem Stein, welcher beim englischen Kupferhüttenprocess fällt und Blaustein (*blue metal*) genannt wird, beim Erstarren metallisches Kupfer aus,

[1] Dingler's Journ. **163**, S. 116. — [2] Technol. Encyklop. Prechtl, **15**, S. 364. Stuttgart 1847. — [3] Ann. d. Chem. u. Pharm. **43**, S. 246. — [4] Berg- u. Hüttenm. Jahrb. G. Faller, **11**, S. 295. Wien 1862.



welches aller Wahrscheinlichkeit nach in chemischer Verbindung bestand, als der Stein noch flüssig war. Ebenso findet eine chemische Verbindung statt, wenn man Jod auf Eisenfeilspäne wirft, welche schnell zur Rothglut in einem Porzellantiegel erhitzt worden waren, und das Product entwickelt Jod, wenn es sich, nachdem es zu heller Rothglut erhitzt war, wieder unter die Grenze der Rothglut abkühlt. Es scheint sich deshalb ein Eisenjodid gebildet zu haben, welches nur bei höherer Temperatur bestehen kann, während nach der Abkühlung eine blätterige Masse zurückbleibt, welche reines Eisenjodür [1]) ist. Auch ist es unzweifelhaft, dass, wenn man reines Eisen in Berührung mit einem Ueberschuss an reiner Kohle zu sehr hoher Temperatur erhitzt, ein verhältnissmässig leicht schmelzbares Metall erzeugt wird, welches mindestens zwischen 4 und 5 Proc. an Kohlenstoff, sei es in chemisch gebundenem, sei es in gelöstem Zustande, enthält, und dass dieser Kohlenstoff sich schon beim Abkühlen, dann aber beim und kurz nach dem Erstarren zum Theil mechanisch, d. h. als Grafit, ausscheiden kann [2]). Fasst man nun die absolute Unschmelzbarkeit des Kohlenstoffs bei den höchsten Temperaturen, die wir hervorzubringen vermögen, ins Auge und dabei den ausserordentlich hohen Schmelzpunkt des reinen Eisens, so scheint der Schluss wohl gerechtfertigt, dass, wenn beide Elemente das leicht schmelzbare Roheisen bilden, sie eine chemische Verbindung mit einander eingehen. Wäre dies nicht so, dann hätte man es mit einer einzig in der Chemie dastehenden Thatsache zu thun; ist es aber auch so, dann folgt durchaus noch nicht, dass eine solche chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen nicht die Eigenschaft haben kann, einfach noch mehr Kohlenstoff zu lösen, und zwar im Verhältniss zur Temperatur."

„Dies würde wenigstens die reichlichen Ausscheidungen von Grafit, oft in ganzen Lagen, erklären, welche bei der Roheisendarstellung in unseren Hochöfen zuweilen vorkommen. Die Temperatur ist weit höher in einiger Höhe über dem Theil des Gestells, worin sich das flüssige Metall ansammelt, als in demselben. Eine hohe Temperatur ist auch eine der wohl bekannten, wesentlichen Bedingungen für die Bildung sehr grauen, d. h. mit anderen Worten sehr grafitischen Eisens. Die anderen wesentlichen Bedingungen sind ausgedehnte und verhältnissmässig lange Berührung des reducirten Eisens mit kohlenstoffhaltigen Substanzen, wobei der erste Punkt den zweiten einschliesst, dann aber namentlich der Uebergang anderer Elemente, namentlich von Silicium, in das kohlenstoffhaltige Eisen."

Trotz der Aufmerksamkeit, welche man dem Studium der chemischen Verbindungen von Eisen und Kohlenstoff geschenkt hat, giebt es doch noch viele ganz dunkle Punkte, zumal in Beziehung auf grafitisches Eisen. Percy hält es für möglich, dass Kohlenstoff, wie dies von Ber-

[1]) Wanklyn u. L. Carius, Ann. de chim. et de phys. 3, Ser. 64, p. 484; 1862. — [2]) Vergl. Anmerk [2]) auf S. 36.

zelius zur Erklärung des Unterschiedes gewisser isomerischer Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff u. s. w. angenommen ist, bereits im flüssigen Eisen in zwei allotropischen Zuständen existire, als Grafit und amorpher Kohlenstoff, oder als C_β und C_γ [1]), und dass eine sehr hohe Temperatur den ersten entwickelt; aber derselbe konnte nicht finden, dass beim Wiedereinschmelzen ausgeprägten Spiegeleisens unter Glas, bei einer Temperatur, welche genügend war, um mit Leichtigkeit Schmiedeeisen zu schmelzen, irgend eine Ausscheidung von Grafit oder eine merkliche Aenderung in den äusseren Charakteren des Metalls stattfand. Gurlt behauptet, es sei aus Erfahrung bekannt, dass man weisses Eisen in graues überführen und eine Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Grafit veranlassen könne, wenn man es einfach einem hohen Hitzegrad, der weit über dem zu seiner Schmelzung nothwendigen liegt, aussetze; so könne man selbst Spiegeleisen in graues Eisen umwandeln [2]). Aber Percy hatte bei seinem oben beschriebenen Experiment das Spiegeleisen weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, ohne doch seine Umwandlung in graues Roheisen zu erreichen.

Wenn man annimmt, dass der Kohlenstoff im geschmolzenen Eisen in den zwei allotropischen Zuständen als amorpher und grafitischer besteht, so wirft sich natürlich die Frage auf, ob und unter welchen Umständen die Umwandlung der einen Art in die andere erfolgen könne.

Berthier glaubte ein bestimmtes Kohleneisen von der Formel FeC gefunden zu haben und führte hierfür folgenden praktischen Beweis an [3]):

Tiegelflussstahl in Stücken von 2 bis 3 cm Länge wurde in Wasser, das mit Brom oder Jod in nicht hinreichender Menge, um alles Eisen zu lösen, gemischt war, digerirt und die Flüssigkeit abgegossen. Nach Verlauf von mehreren Tagen, als Brom und Jod fast gesättigt waren, hatten die Stahlstücke, welche auf dem Boden des Gefässes gefunden wurden, ihre Form und ihr anfängliches Aussehen beibehalten und schienen gar nicht verändert worden zu sein, und doch bemerkte man bald, dass sie stark angegriffen waren. Sie hatten in der That einen gewissen Zusammenhang behalten, aber zerbrachen zwischen den Fingern wie Holzkohlen; sie waren dicht, feinkörnig im Bruche wie Stahl und zeigten eine schwach metallische schwarz-graue Farbe; sie gaben einen Strich auf Papier wie Grafit und hätten als Bleistifte benutzt werden können; schabte man diese Stücke mit einem Federmesser, so blieb ein fester Theil von Nadelform zurück, welcher den Kern bildete und unangegriffener Stahl war. Behandelte man den angegriffenen Theil wieder mit Brom oder Jod, so wurde er in reinen Kohlenstoff verwandelt, indem sich das Eisen löste: daher war es Kohleneisen. Eine Analyse zeigte, dass dies Kohleneisen genau aus einem Atom jedes der Elemente bestand, d. h. aus 81,7 Proc. Eisen und 18,3 Proc. Kohlenstoff. Es war magnetisch und wurde vollständig

---

[1]) Tr. 1, S. 264. — [2]) Chemical Gazette 14, p. 234, 1856. — [3]) Annales de Mines, 3, Ser. 3, p. 229.

von Brom, Jod und Chlorwasserstoffsäure angegriffen, aber nur für sich allein, in Contact mit Eisen wurde zuerst das letztere gelöst. Wenn — sagt Berthier — Stahlstücke mit Brom oder Jod behandelt werden, so werden sie allmählich von der Oberfläche nach dem Innern in Folge von Cementation zu Kohleneisen umgewandelt, welches der Formel FeC entspricht; so lange, als noch unveränderter Stahl im Centrum verbleibt, ist das Kohleneisen, welches den Stahlkern umhüllt, homogen und enthält nicht weniger als ein Atom Eisen auf ein Atom Kohlenstoff, selbst nicht an der Oberfläche; aber sobald die letzten Spuren Stahl zerstört sind, giebt das Kohleneisen der Einwirkung des Broms oder Jods nach und giebt, ist hinlänglich viel von dem Lösungsmittel vorhanden, den ganzen Gehalt an Eisen ab, so dass nur reiner Kohlenstoff zurückbleibt.

Es scheint nicht, dass Berthier's Schlüsse durch Wiederholungen bestätigt worden sind, und man kann nicht eine einzelne derartige Beobachtung für genügend erachten. Die Thatsache, dass der unlösliche Rückstand nach der Formel FeC zusammengesetzt war, mag reiner Zufall gewesen sein; auch ist nicht nachgewiesen worden, dass der Rückstand in jedem Theile der Masse genau dieselbe Zusammensetzung gehabt habe; aber selbst wenn dies geschehen wäre, so würde daraus noch gar nicht als Nothwendigkeit folgen, dass das Einfachkohleneisen vorher schon im Stahl bestand. Caron hat sich vergeblich bemüht, dies Kohleneisen Berthier's durch die lösende Einwirkung von Brom oder Jod auf Stahl zu erhalten; jedesmal schwankte das vorgebliche Einfachkohleneisen in seiner Zusammensetzung, nicht nur nach der Art des angewendeten Stahles und der Natur der benutzten Lösungsmittel, sondern auch nach Form und Grösse der Stahlstücke, mit welchen das Experiment vorgenommen wurde. Hieraus schloss Caron, dass Berthier's Einfachkohleneisen wahrscheinlich nur eine Mischung von Kohlenstoff und Metall war, in welcher das letztere nur mechanisch vor der Lösung durch den Kohlenstoff geschützt wurde [1]).

Berzelius nahm die Existenz von zwei Kohleneisen an, die den Formeln FeC_2 und Fe_2C_3 [2]) entsprechen sollten. Die Methode, welche er als die beste zur Darstellung der ersten Art im reinen Zustande empfahl, besteht in der Destillation von Ammoniumeisencyanid in einer Retorte. Zuerst gehen Cyanammonium und Wasser über, dann entwickelt sich Stickstoff. Wenn gegen das Ende der Operation das Kohleneisen, welches zurückbleibt, zur Rothglut erhitzt wird, so entzündet es sich und scheint für einen Augenblick zu brennen als wie in Sauerstoffgas; aber diese Erscheinung verschwindet schnell. Sollte sich ein Theil des Eisencyanids der Zersetzung entzogen haben, so wird es bei dieser starken Temperatursteigerung zersetzt, während Stickstoff sich mit Heftigkeit

[1]) Comptes rend. 56, p. 44, Jan. 1863. — [2]) Tr. 2, p. 692, 1846. Man vergl. auch die Ausgabe von 1831, 3, p. 270. In der neueren Ausgabe ist ein erheblicher, in der älteren nicht vorhandener Druckfehler, nämlich das hier beschriebene Phänomen sei *comme du gax oxygène*, statt *comme dans du gax oxygène*.

entwickelt. Nach Berzelius hat diese Lichterscheinung die grösste Analogie mit der, welche man beobachtet, wenn man Eisenoxydhydrat erhitzt, und rührt von der Thatsache her, dass das Kohleneisen aus einer isomeren Modification in eine andere übergeht. Das so erhaltene Kohleneisen wird als ein unzusammenhängendes schwarzes Pulver beschrieben, welches bei geringer Erhitzung sich entzündet und, unter Zurücklassung von einem gleichen Gewicht Eisenoxyd, wie Zunder verbrennt. Das Kohleneisen von der Formel Fe_2C_3 wird erhalten, wenn man reines Berlinerblau in derselben Weise erhitzt; Wasser, etwas Ammoniumcyanid und viel kohlensaures Ammoniak gehen über und es bleibt in der Retorte Kohleneisen zurück, welches dieselbe Lichterscheinung giebt, wie das oben beschriebene. Liebig und Gerhardt[1]) haben diese Rückstände als Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen angenommen, aber Andere glauben, dass es nur Mischungen von Kohlenstoff mit schwach gekohltem Eisen seien. Robiquet ist dieser Meinung, bringt aber zur Unterstützung derselben nur die eben nicht sehr viel beweisenden Thatsachen vor, dass die Rückstände sehr magnetisch seien, leicht in feuchter Luft rosteten und dass Säuren leicht aus ihnen das Eisen auszögen[2]).

Die Lichterscheinung verdient wohl Aufmerksamkeit; vielleicht spielt Stickstoff hierbei eine wichtige Rolle, gerade wie nach Wöhler Titan in diesem Gas mit beträchtlichem Aufglühen brennt.

Früher wurde aus Karsten's Versuchen über die Wirkung von Säuren auf gewisse kohlenstoffhaltige Eisenarten geschlossen, dass in dem unlöslichen Rückstande ein bestimmtes Kohleneisen von einer der Formel Fe_3C entsprechenden Zusammensetzung existire, und diese Verbindung ist oft in chemischen und metallurgischen Werken beschrieben worden[3]).

In dem bereits erwähnten Aufsatze Karsten's, welcher 1846, d. h. fünf Jahre nach der dritten und letzten Auflage seiner Eisenhüttenkunde, veröffentlicht wurde, nahm der Autor an, dass es keinen hinreichenden Beweis für die Existenz eines solchen Kohleneisens gebe. Auch Bromeis führt an, dass es ihm nie gelungen sei, eine bestimmte Verbindung von Kohlenstoff und Eisen in Folge der Lösung durch Säuren zu erhalten.

Gurlt nimmt das Bestehen des reinen Viertel-Kohleneisens (Fe_4C) als bewiesen an und behauptet, dass es auch noch ein Achtel-Kohleneisen (Fe_8C) gebe, welches er zuerst entdeckt habe[4]). Es unterscheidet sich, sagt er, vom Viertel-Kohleneisen nicht nur durch seine chemische Zusammensetzung, sondern auch sehr deutlich durch seine Krystallform und andere physikalische Eigenschaften. Es gehört zum regulären System und kommt fast stets in mit einander verwachsenen octaëdrischen Gruppen mit nicht sehr gut ausgeprägten Flächen, aber gelegentlich ganz scharfen Winkeln vor. Er analysirte ein Stück solchen krystallisirten

---

[1]) Traité de chim. organ. 1, p. 157, 1840 und Traité de chim. organ. 1, p. 326, 1853. — [2]) Berthier, T. 2, p. 209. — [3]) Vid. Gmelin's Handb. 5, S. 203. — [4]) Chemical Gazette 14, pp. 230 et seq. 1856.

Gusseisens von Gleiwitz in Oberschlesien, aus dem Innern eines gusseisernen Geschützes, und fand folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff (chemisch gebunden) . . .	2,46
Grafit	2,84
Silicium	0,26
Eisen	94,20
Schwefel und Phosphor	Spur
	99,76

Er nimmt an, dass ein kleiner Theil des chemisch gebundenen Kohlenstoffs durch Silicium ersetzt sei, und drückt das, was er die rationelle Zusammensetzung dieses Metalls nennt, durch folgende Formeln aus:

Fe_8C	94,008
Fe_8Si	2,920
Grafit	2,840
	99,768

In ersterem, meint er, verhalte sich der Kohlenstoff zum Eisen wie 1:37,3 und in letzterem das Silicium zum Eisen wie 1:10,0, was nahezu mit der berechneten Zusammensetzung stimme, und da das Achtel-Kohleneisen so sehr vorwiege, könne man es mit Recht als solches beschreiben. Er giebt diesem angeblichen Achtel-Kohleneisen folgende Charaktere: Specif. Gewicht 7,15; Farbe eisengrau; viel weniger hart und spröde als das Viertel-Kohleneisen, da es den Eindruck des Hammers behält, wenn es geschlagen wird; schwerer schmelzbar als das Viertel-Kohleneisen. Man finde es häufig in Hohlräumen grosser Gussstücke von grauem Eisen, wie Walzen und Kanonenläufen. Die Krystalle treten gewöhnlich in Pyramiden bis zu vier Millimeter Dicke auf, oft sehr schön irisirend; aber dieselben seien nicht zu verwechseln mit solchen von weichem schmiedbarem Eisen, welche zuweilen während des Fein- und Puddelprocesses erzeugt würden, da diese keinen Kohlenstoff enthalten und so frei von fremden Bestandtheilen seien, dass sie als fast chemisch reines Eisen betrachtet werden könnten.

Das ist nach Gurlt der Beweis, welcher für die Existenz von Achtel-Kohleneisen genügt. Nun wissen wir, dass Eisen im regulären System krystallisirt, und wir wissen ferner, dass ein Körper bedeutende Mengen fremder Bestandtheile enthalten kann und doch zuweilen mit grosser Schärfe in dem ihm an und für sich eigenthümlichen System krystallisirt. Wo ist denn nun der Beweis, dass die Krystalle von dem vorgeblichen Achtel-Kohleneisen etwas anderes waren, als einfache Eisenkrystalle, imprägnirt mit Grafit und einem Kohleneisen, welches dann sicherlich nicht Achtel-Kohleneisen war? Hiergegen ist nichts angeführt worden, und ehe nicht der Gegenbeweis geliefert wird, darf man wohl mit Recht die Annahme eines Achtel-Kohleneisens ablehnen, ohne übrigens zu behaupten, dass das Bestehen einer solchen Verbindung über-

haupt unmöglich, ja selbst unwahrscheinlich ist. Es fand z. B. v. Carnall Octaëder in einem Blasenraum im Ringe eines aus feinkörnigem halbirtem Eisen gegossenen Rades, und nahm an, dass sie die Zusammensetzung des sie umgebenden Metalls haben [1]). Hausmann giebt an, dass er in gewöhnlichem weissem Eisen (nicht Spiegeleisen), welches lange einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sei, Krystalle gefunden habe, die genau denen glichen, die in grauem Eisen auftreten. Das Metall, nachdem es einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen war, zeigte genau denselben grobblätterigen Bruch, mit dreiseitigen rechteckigen Blättern in der Grundmasse, wie Schmiedeeisen unter gleichen Bedingungen erlangte [2]).

Zusammengefasst sind Gurlt's Theorien etwa folgende: — Graues Eisen ist ein Achtel-Kohleneisen, mit Grafit gemischt; Spiegeleisen oder Eisen mit dem Maximalgehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff ist ein Viertel-Kohleneisen; halbirtes Eisen ist eine Mischung beider. Das Viertel-Kohleneisen, welches sich bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur bilden soll, wird bei einer höheren Temperatur in Achtel-Kohleneisen und Grafit zerlegt. Gurlt schliesst hieraus auf die Wahrscheinlichkeit, dass das Achtel-Kohleneisen stets aus dem Viertel-Kohleneisen gebildet werde. Es muss mit Hinsicht auf diese Theorie bemerkt werden, dass man auch gegenwärtig noch keinen hinreichenden Beweis der Existenz eines solchen festen reinen Achtel-Kohleneisens, wie Gurlt es annimmt, hat, und dass die Annahme betreffs der Umwandlung manganhaltigen Spiegeleisens in graues Eisen durch einfache Erhitzung zu einer bedeutend höheren Temperatur, als der Schmelzpunkt jenes ist, erst der Bestätigung bedarf, ja höchst unwahrscheinlich ist. Percy giebt zu, dass das Misslingen seines dahin zielenden Versuches darin zu suchen sein mag, dass er das Spiegeleisen nicht eine hinreichend lange Zeit auf der hohen Temperatur hielt, um seine Umwandlung in graues Eisen zu bewirken, da nach Gurlt die Zersetzung des Viertel-Kohleneisens unvollständig sein kann, wenn die nöthige Temperatur nicht hinlänglich angedauert hat. Hätte sich Gurlt's Theorie bestätigt, so würde daraus folgen können, dass der Kohlenstoff selbst im flüssigen Roheisen in den beiden allotropischen Zuständen, als amorpher und grafitischer, bestände; denn warum sollte sich sonst während des Erstarrens Grafit aus Spiegeleisen ausscheiden, welches einfach nur einem höheren Temperaturgrade ausgesetzt war, als bei dem sein Schmelzpunkt liegt, dagegen sich keiner aussondern aus derselben Roheisenart, wenn es erstarrt, nachdem es nur zum Schmelzpunkt oder etwas darüber erhitzt worden war? Gurlt's Theorie hat sicherlich das Verdienst der Einfachheit für sich, da nach ihr der Unterschied in der Temperatur Alles erklärt; aber wenn Einfachheit einen Werth haben soll, so muss sie auf Wahrheit gegründet sein.

---

[1]) L. u. K. Jahresb., 1859, S. 202. — [2]) Ibid. 1858, S. 189.

Gurlt theilt in seinem Aufsatze über die Verbindungen des Kohlenstoffs und Eisens eine Reihe ausgewählter Analysen verschiedener Arten Roheisen mit und versucht deren rationelle Zusammensetzung darzustellen. Er eröffnet seine Liste mit einer Analyse von Karsten, welche aus Spatheisenstein erblasenes Spiegeleisen betrifft. Sie wird genau wie folgt gegeben [1]):

Kohlenstoff . .	5,112	Fe_4C	Fe	94,188	99,300
Schwefel . . .	0,001		C.	5,112	
Eisen	94,887	Fe_8S	Fe	0,014	0,015
Kupfer . . .	Spur		S.	0,001	
	100,000			99,315	

In wie weit dies Citat zutreffend ist, ergiebt sich aus dem folgenden wörtlichen Abdruck aus Karsten's eigenem Werke [2]).

Woher das Roheisen	Kohle: ungebundene	Kohle: gebundene	Kohle: Summe	Schwefel	Phosphor	Silicium	Mangan	Kupfer
*9. Von Saynerhütte	††	5,1117	5,1117	0,001	†	†	†	†

Das Zeichen (†) bedeutet, dass der Körper nicht aufgesucht, und das Zeichen (††), dass er zwar aufgesucht, aber nicht gefunden worden ist. Man sieht sofort, dass die 94,887 Proc. Eisen eine Annahme von Gurlt sind, und dass auf Mangan von Karsten nicht einmal geprüft worden war. Gurlt führt ferner von ihm selbst angestellte Analysen schottischen Eisens zur Unterstützung seiner Ansichten auf. Er wandte Chlorsilber als Reagens an und erhielt einen unlöslichen Rückstand, von dem er glaubte, dass er aus Silber, Grafit, Kohlenstoff und Kieselsäure bestände [3]). Das Gewicht desselben wurde bestimmt und dann ein Theil davon mit kaustischem Natron gekocht, welches „die Kieselsäure und den chemisch gebundenen Kohlenstoff“ löste u. s. w., der letztere wurde aus der Differenz berechnet. Das, was Gurlt für reinen Kohlenstoff ansah, war kein reiner Kohlenstoff; also in dieser Hinsicht sind seine Analysen unzutreffend.“

In Folge des negativen Ergebnisses der langjährigen Versuche Karsten's, ein Kohlenstoffeisen bestimmter chemischer Zusammensetzung und mit den Merkmalen einer chemischen Verbindung abzuscheiden, richteten sich weitere Forschungen hauptsächlich auf die Natur des Kohlenstoffs, nicht auf das Aufsuchen von Eisencarbiden.

---

[1]) Chemical Gazette 14, p. 255. — [2]) Eisenhüttenkunde 1, S. 592. — [3]) Chemical Gazette 14, p. 259.

Es war daher sehr verdienstvoll von Abel, die Arbeiten Karsten's nach dieser Richtung hin zu vervollständigen [1]).

Abel ist auf das Karsten'sche Carbid Fe_3C zurückgekommen. Er fand es und schied es ab durch Anwendung einer Lösungsflüssigkeit aus Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Ersteres hat den Zweck, durch Hemmung der Bildung von Wasserstoff auch die Entstehung von Kohlenwasserstoffen zu verhindern.

Der Rückstand bestand aus einem schwarzgrauen, schweren, an der Luft nicht pyrophorischen Pulver, welches durch heisse Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen grösstentheils zerlegt werden konnte.

Im gehärteten Stahl fanden sich in dem Rückstande 4,7 Proc. des Gesammtkohlenstoffgehaltes, im ausgeglühten zuweilen über 90 Proc.

Die Analysen des Rückstandes zeigten:

	Wasser	Kohlenstoff	Eisen
Im kaltgewalzten Cementstahl	0,93	6,92	92,77
Im geglühten Cementstahl	1,32	7,04	91,80
Im angelassenen Cementstahl	2,28	7,23	89,92
In kaltgewalztem anderen Stahl [2])	2,09	7,12	90,87

Die Zusammensetzung kommt nahe an die der Formel Fe_3C heran, nach welcher auf 93,33 Proc. Eisen 6,67 Proc. Kohlenstoff gehören.

Abel glaubt aus seinen Untersuchungen schliessen zu dürfen, dass das schon von Karsten vermuthete Carbid Fe_3C thatsächlich vorhanden und im geglühten Stahl ebenso wie im kaltgewalzten gleichmässig durch die ganze Masse vertheilt sei und fast allen Kohlenstoff in Anspruch nehme, während es im gehärteten Stahl nicht bestehe, weil seine Bildung durch die plötzliche Abkühlung aus dem geschmolzenen oder glühenden Stahle, der es nicht enthalte, gehindert werde. Im angelassenen Stahle sollen beide Arten neben einander auftreten. Das Carbid aus blau- und gelbangelassenem Stahle zeigte gleiche Beschaffenheit wie das des geglühten Stahls.

Osmond und Werth [3]) fanden, dass aus nicht gehärtetem Stahl bei Lösung mittelst des galvanischen Stromes ein kohliger Rückstand erhalten werde, welcher aus grauen, glänzenden Flitterchen bestehe und aus Eisen, Kohlenstoff und einer veränderlichen Menge Wasser zusammengesetzt sei. Dieselben Flitterchen finden sich bei Behandlung gehärteten Stahls nur vereinzelt.

Die Experimentatoren fanden den Rückstand in einem 0,5 Proc. Kohlenstoff haltenden geschmiedeten Stahl wie folgt zusammengesetzt:

---

[1]) Dieselben sind in Engineering **39**, 1885, p. 150 u. 200 abgedruckt und von Ledebur in Stahl und Eisen, Juni 1886, S. 374 besprochen. — [2]) Nach früheren Untersuchungen. — [3]) Annales des mines 1885, s. 8, **8**, p. 5 und Ledebur, Stahl und Eisen 1886, Juni, S. 374.



	Wasser	Kohlenstoff	Eisen
Im langsam abgekühlten Stahl . . .	12,00	8,40	78,40
Im ausgeglühten Stahl	11,27	6,40	82,38
Im gehärteten Stahl	18,90	26,07	52,50
Im gehärteten und ausgeglühten Stahl	9,92	5,48	82,22

Sie fanden ferner, abweichend von den Ergebnissen Caron's und Anderer, dass Hämmern im kalten Zustande keineswegs denselben Einfluss auf die Form des Kohlenstoffs ausübte, wie Härten.

Osmond und Werth folgern, dass der langsam erkaltete Stahl den grössten Theil seines Kohlenstoffgehaltes als Carbid enthalte, dass beim Erhitzen diese Verbindung zerfalle und ihre Wiederbildung durch plötzliche Abkühlung gehindert werde.

Ledebur [1]) stützt auf die Untersuchungen Abel's und Osmond's den Schluss, dass sich im hochglühenden Stahl aller Kohlenstoff im Zustande der Lösung oder Legirung befinde, dass sich bei langsamer Abkühlung des glühenden Stahls eine kohlenstoffreiche Legirung von der kohlenstoffarmen Hauptmasse absondere, während eine rasche Abkühlung die Sonderung verhindere. Ledebur will die Möglichkeit, dass bei langsamer Abkühlung des Stahls eine wirkliche chemische Verbindung nach Atomverhältnissen zwischen Eisen und Kohlenstoff entstehe, nicht in Abrede stellen, hält aber ihre Entstehung zur Erklärung der Wirkungen des Anlassens und Glühens nicht für nothwendig.

Mit vollem Recht hebt Ledebur hervor, dass zu ernstem Zweifel an dem Bestehen des vermeintlichen Carbids der Mangel an dessen reiner Abscheidung und die Angabe Abel's anrege, dass die Zusammensetzung des Rückstandes von dem Verhältnisse der Säure im Lösungsmittel abhänge.

Ledebur hat an diese Kritik eine später genauer zu erwähnende Untersuchung angeschlossen, aus der sich ergiebt, dass weisses Roheisen sich ganz ähnlich wie Stahl verhält. Bei rascher Erkaltung bleibt hier der Kohlenstoffgehalt vollständig oder zum grössten Theil gebunden, d. h. gleichmässig mit dem Eisen legirt, beim anhaltenden Glühen dagegen tritt ein Zerfallen ein; von einer kohlenstoffarmen Hauptmasse sondern sich kohlenstoffreichere Legirungen und bleiben mechanisch in der Hauptmasse vertheilt. Die Zusammensetzung dieser kohlenstoffreicheren Legirungen ist jedoch keine bestimmte, sondern ändert sich mit der Zeitdauer des Glühens. Diese Veränderungen lassen sich beim Behandeln des Eisens mit Chlorwasserstoffsäure wahrnehmen. Während der Kohlenstoff des rasch erkalteten weissen Roheisens beim Behandeln mit kalter Salzsäure vollständig als Kohlenwasserstoff verflüchtigt oder gelöst wird, widersteht der Kohlenstoff der zuerst austretenden Legirung dem Einflusse kalter Säure, wird aber durch kochende Säure gelöst.

[1]) Stahl und Eisen 1886, S. 379.

Es ist also Carbidkohle. Beim fortgesetzten Glühen gehen diese Legirungen in andere über, deren Kohlenstoff bei dem Zerlegen des Eisens durch Salzsäure sich ebenso verhält wie Grafit.

Für ein Carbid bestimmter chemischer Zusammensetzung entschied sich auch Müller[1]), der seine Ansicht auf die Kohlenstoffeisenverbindung stützt, welche nach der Lösung in 10procentiger Schwefelsäure zurückbleibt. Die Analysen dieser Substanz ergaben 6,6 bis 7,7 Proc., im Durchschnitt 7,2 Proc. Kohlenstoff, während der Formel Fe_3C 6,7 Proc. entsprechen würden. Müller wies das Carbid in allen Eisenarten, Roheisen wie schmiedbarem Eisen, nach, er fand davon im weissen steierischen Roheisen 29, im Spiegeleisen 20 bis 50 Proc.

Das Verfahren Müller's zur Abscheidung des Carbids ist folgendes: Zu 1 g des möglichst zerkleinerten Eisens werden in einem Becherglase 20 ccm zehnprocentiger Schwefelsäure gefügt und das Gemisch wird unter einer tubulirten Glocke aufgestellt, durch welche ein langsamer Strom Leuchtgas fliesst. Nach einigen Tagen wird der Rückstand filtrirt, ausgewaschen und bei 120° in einem Leuchtgasstrome getrocknet und erkalten gelassen.

Das Präparat ist, ehe es vollständig abgekühlt ist, sehr pyrophorisch. Seine Eigenschaften sind folgende: Das Pulver besteht, wenn es bei Oberlicht unter dem Mikroskop betrachtet wird, aus silberglänzenden Körnchen von sehr unregelmässiger, vorwiegend rundlicher Form und rauher Oberfläche, welche nur durch ihre Grösse verschieden sind (Durchmesser bis 0,01 mm). Die Härte ist = 6. Die Körner besitzen grosse Sprödigkeit; sie sind magnetisch.

Das Präparat enthält stets chemisch gebundenes Wasser, welches es beim Glühen im Leuchtgasstrom abgiebt, aber an feuchter Luft wieder aufnimmt.

Wie viel von dem Carbid in den verschiedenen Eisenarten enthalten ist oder sein kann, ist noch nicht ermittelt[2]). Eine des Beweises allerdings noch bedürftige Reihe stellte Howe[3]) in folgender Weise auf:

	Eisencarbid (Fe_3C)	Verbindung von Eisen mit Härtungskohlenstoff		
		Eisen	Kohlenstoff	Summe
Gehärteter Stahl	0,0	99,00	1,0	100,0
Geglühter Stahl	7,5 [4])	92,00	0,5	92,5
Angelassener Stahl . . .	15,0 [5])	85,00	0,0	85,0
Weiches Flusseisen . .	— [6])	99,95	0,5	100,0

[1]) Stahl und Eisen 1888, S. 291. — [2]) Vergl. S. 40. — [3]) Engineering and Mining Journ. 1887, 43, p. 188. — [4]) Rund. — [5]) Rund. — [6]) Fast keins.

Howe nimmt in Uebereinstimmung mit Sorby, auf dessen mikroskopische Untersuchung später eingegangen werden wird, vier Stoffe an, welche das Eisen zusammensetzen, nämlich:

1. Reines, kohlenstofffreies Eisen von grosser Weichheit.
2. Eisencarbid (Fe_3C) von grosser Härte und Sprödigkeit.
3. Eine Verbindung von Eisen mit Härtungskohlenstoff im Verhältniss von 99 : 1, von grosser Härte.
4. Eine zweite Verbindung von Eisen und Härtungskohlenstoff im Verhältniss von 99,46 : 0,54, weniger hart.

Gehärteter Stahl soll hiernach nur aus Nr. 3 bestehen, geglühter (naturharter) aus einer Mischung von Nr. 4 und Nr. 2, angelassener Stahl aus einer Mischung von Nr. 1 und Nr. 2, weiches Flusseisen hauptsächlich aus Nr. 1.

Diese Annahmen sind indessen ohne jede analytische Bestätigung geblieben und können daher vorläufig nur als eine sinnreiche, aber unbewiesene Theorie gelten, gerade wie dies von der Gurlt'schen Annahme zu sagen war.

Bedenkt man, wie zahlreiche Theorien auf unbewiesenen Combinationen von Eisen und Kohlenstoff gegründet und wieder verlassen wurden, so verlangen auch die gegenwärtig allgemein angenommenen Theorien eine sorgfältige Kritik, ehe sie mit Sicherheit benutzt werden dürfen.

Keinesfalls darf aus dem von den verschiedenen Experimentatoren abgeschiedenen Carbid (Fe_3C) ohne Weiteres dessen Bestehen in dem behandelten Eisen selbst gefolgert werden.

Schon früher sind neben dem Doppelcarbide FeC_2, dem einfachen Carbide FeC und dem Karsten'schen Carbide Fe_3C mannigfache Verbindungen angenommen worden, deren Bestehen nachher verworfen werden musste.

Mayrhofer allein hat fünf Arten von Carbiden aufgestellt[1]), nämlich:

$$Fe_4C,\ Fe_6C,\ Fe_8C,\ Fe_{10}C,\ Fe_{12}C,$$

ohne auch nur eine einzige isolirt zu haben. Bedenkt man die ausserordentliche Verschiedenheit, welche beim Lösen von Kohlenstoffeisen der kohlenstoffhaltige Rückstand je nach der Concentration und nach der Temperatur des Lösungsmittels hat, so wird auch gegenwärtig die schliessliche Ansicht Karsten's als richtig beibehalten werden können, dass zwar eine Verbindung von annähernd der Zusammensetzung des Drittel-Carbids bestehe und wesentlich die Eigenschaften mancher Eisenarten bedinge, dass aber, je nach den Erstarrungsverhältnissen, die sich abscheidenden Kohlenstoffeisentheile auch mehr oder weniger Kohlenstoff enthalten können.

---

[1]) Vergl. Dürre, Constitution des Roheisens 1868, worin übersichtlich alle bis dahin aufgestellten Carbidtheorien mitgetheilt sind.



Umwandlung der Kohlenstoffarten in einander.

Bereits im Vorhergehenden ist zur Begründung des Vorhandenseins verschiedener Arten des Kohlenstoffs auf deren Ausscheidung unter verschiedenen Umständen Bezug genommen.

Unter diesen Umständen spielen Menge des Kohlenstoffgehaltes und Temperatur die wichtigsten Rollen, wenn eine sonst gleiche chemische Zusammensetzung des Eisens, oder eine Verbindung oder Legirung von reinem Eisen und reinem Kohlenstoff vorausgesetzt wird.

Welche Arten von Kohlenstoff aus dem Kohlenstoffgehalt des geschmolzenen Eisens beim Erstarren und bei der folgenden Abkühlung ausscheiden, ob der Kohlenstoff als Grafit oder Temperkohle, als amorpher Kohlenstoff, ob er dann als Carbidkohle oder Härtungskohle auftritt, ist also, bei gleicher Menge des Gesammtkohlenstoffgehaltes, von der Wärme abhängig, welche das Eisen vor dem Erstarren besass, von der Schnelligkeit der Wärmeentziehung beim Erstarren und bei der Abkühlung unter Rothglut.

Ist einmal das Eisen abgekühlt, so bedarf es erneuter Erhitzung, um die Kohlenstoffarten zu ändern, ohne dass indessen wiederum der Flüssigkeitszustand erreicht zu werden braucht. Hierbei spielt die Zeit eine erhebliche Rolle; die Aenderung der Kohlenstoffarten ist verschieden, je nachdem die Erhitzung langsam oder plötzlich vor sich geht, je nachdem auf die Erhitzung eine langsame oder plötzliche Abkühlung folgt und je nachdem die Erhitzung kurz oder lange andauert.

Die Bildung von Grafit im festen aus dem flüssigen Zustand erstarrten Eisen ist nach Karsten von der Ueberhitzung des Eisens im flüssigen Zustande abhängig.

Percy unterwirft die ihm bekannten Untersuchungen, namentlich diejenigen Karsten's, einer eingehenden Besprechung [1]:

„Roheisen, in welchem weisses Eisen, d. h. Eisen mit chemisch gebundenem Kohlenstoff, nicht mit dem Auge zu erkennen ist, kann dennoch chemisch gebundenen Kohlenstoff in sehr beträchtlicher Menge enthalten, und umgekehrt kann weisses Eisen eine nicht unbedeutende Menge grafitischen Kohlenstoffs enthalten, ohne dass man denselben mit dem Auge wahrnehmen kann. Ja, es ist schliesslich zweifelhaft, ob nicht selbst das dunkelste Eisen einigen gebundenen Kohlenstoff enthält, während freilich ganz weisses Eisen vollständig frei von Grafit sein kann."

Der Zweifel Percy's ist inzwischen gelöst. Es giebt wirklich Roheisen ohne amorphen Kohlenstoff, aber freilich nur bei Gegenwart von Silicium.

---

[1] I, S. 151 u. f.

„Die Art der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen ist zum grossen Theil von den Bedingungen des Erstarrens nach vorhergegangener vollständiger Schmelzung abhängig und von der Temperatur, bei welcher jene Schmelzung ausgeführt worden war. Schleuniges Erstarren begünstigt das Zurückhalten von Kohlenstoff in gebundenem Zustande, und das giebt die Mittel an die Hand, entschieden graues Eisen in vollkommen weisses Eisen zu verwandeln. Giesst man flüssiges graues Gusseisen in eine kalte Form von Metall, wodurch eine so plötzliche Abkühlung hervorgebracht wird, als irgend möglich, so wird das Aeussere des erstarrten Eisens, wo es in directe Berührung mit der Form gekommen ist, im Zustande von weissem Eisen erhalten werden, während das Innere im Zustande grauen Eisens verblieben ist. Dieser Grundsatz wird in der Technik häufig verwerthet bei dem Process, welchen man unter dem Namen Hartguss (*chill-casting*) versteht. Man wendet ihn dann an, wenn man eine sehr harte Oberfläche auf einem im Uebrigen weichen Eisenkörper herstellen will, da weisses Eisen im Verhältniss zu grauem Eisen ausgezeichnet hart ist. Uebrigens kann nicht alles graue Eisen auf diese Weise in weisses umgewandelt werden."

Die Möglichkeit der Umwandlung hängt, abgesehen von der Gegenwart fremder Elemente, von der Menge des Gesammtkohlenstoffs ab. Die Probe, welche Percy zu der letzten Behauptung führte, war grau und grob-krystallinisch, d. h. siliciumreich.

„Die Art der Existenz des Kohlenstoffs ist in gewissem Grade durch die Verhältnisse bedingt, unter welchen das feste Metall erhitzt und abgekühlt wird, und zwar bei Temperaturen, welche weit unter dem Schmelzpunkte liegen. So hat man gefunden, dass Stahl im gehärteten Zustande keinen merklichen Rückstand von Grafit giebt, wenn man ihn in Säuren löst, und dass, im Gegensatz, derselbe Stahl im weichen Zustande eine beträchtliche Menge Grafit zurücklässt. Professor Abel in Woolwich hat hierüber vor Jahren Experimente angestellt und gefunden, dass gehärteter Stahldraht sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Rückstand löste, während derselbe Stahl im weichen Zustande, ebenso behandelt, einen dunkeln, flockigen, kohligen Rückstand liess. Andere Versuche mit Rücksicht auf diesen Gegenstand sind von Caron [1]) angestellt worden. Er fand, dass Stahl in den drei Zuständen: als Cementstahl, sowie er aus den Cementirkästen kommt (Blasenstahl, *blister-steel*), ferner als andauernd gehämmerter (*tilted-steel*) und endlich als gehärteter Stahl, auf 100 Theile gelösten Metalls beziehungsweise die folgenden Procentmengen ungelösten Rückstandes lieferte:

1,624 (A), 1,243 (B) und 0,240 (C).

Diese Rückstände wurden analysirt und ergaben folgende Resultate:

[1]) Compt. rend. **56**, p. 43, Jan. 1863.

	A.		B.	C.
Kohlenstoff	0,825	. . .	0,560	Spuren
Eisen	0,557	. .	0,445	Spuren
Kieselerde	0,242	. .	0,238	0,240
	1,624	. .	1,243	0,240

Daure übrigens der Process der Erhitzung so lange als er wolle, etwas Kohlenstoff bleibt stets in chemisch gebundenem Zustande zurück. Caron überzeugte sich hiervon nach einer Erhitzung während 15 Tage und ebenso vieler Nächte."

Deville[1]) trat dieser Ansicht entgegen, indem er annahm, was vor ihm schon Jullien[2]) behauptete, dass aus kohlenstoffhaltigem geschmolzenem Eisen bei langsamerem Erkalten beide Körper für sich auskrystallisirten, der Kohlenstoff als in Säuren unlöslicher Grafit, während beim Härten oder beim raschen Erkalten der Kohlenstoff in den amorphen Zustand übergehe, diese Eigenschaft der gemeinschaftlichen Verbindung mittheile und mit dem Eisen in Säuren löslich werde. Beim Anlassen (Erhitzen) bilde sich wieder krystallinischer Kohlenstoff.

Man sieht, dass diese entgegengesetzten Ansichten von dem Mangel an Unterscheidung der beiden Arten des amorphen Kohlenstoffs abhängig sind.

Nach Karsten hängt von der Temperatur Alles ab. Es unterliegt auch keinem Zweifel, dass dieselbe eine wichtige Rolle spielt bezüglich der Art der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen; aber es mag doch mit Recht in Frage gestellt werden, ob sie so ausschliesslich, wie Karsten annimmt, der Grund ist. Es soll nun, so kurz als möglich, eine Uebersicht über die Entwickelungen dieses hervorragenden Eisenhüttenmannes gegeben werden[3]).

„Wenn man das weisse Roheisen nach dem Schmelzen höchst langsam erstarren lässt, so ändert es sich nur alsdann in graues Roheisen um, wenn die Schmelzhitze sehr viel grösser war, als das weisse Roheisen zum Flüssigwerden erfordert. Durch diese Verschiedenheit der Temperatur lässt es sich bei grosser Sorgfalt, die auf das höchst langsame Erstarren des geschmolzenen Eisens verwendet wird, bewirken, das erstarrte Product als weisses Roheisen, oder als halbirtes Roheisen, oder als graues Roheisen zu erhalten. Das sogenannte luckige Floss und der Stahl, welcher viel Kohle enthält, können, eben so wie das weisse Roheisen, in graues Roheisen umgeändert werden, wenn sie in einer äusserst heftigen Hitze im Thontiegel einige Zeit lang flüssig erhalten und dann mit der grössten Sorgfalt langsam zum Erstarren gebracht werden. War die Schmelzhitze nicht stark genug gewesen, so erhält man nur weiches graues Eisen, welches keine ungebundene Kohle (Grafit), sondern ein Polycarburet enthält, d. h. der Kohlenstoff ist nicht mit dem gesammten Eisen verbunden, sondern besteht in Form eines Carburets von unbe-

[1]) Dingler's Journ. 168, S. 174. — [2]) Jullien, Eisenhüttenkunde. — [3]) Eisenhüttenkunde 1, S. 577 u. f.



kannter Zusammensetzung, welches eben Polycarburet genannt wird, vermischt mit verhältnissmässig reinem Eisen, oder besser, mit Eisen, in welchem nur eine geringe Menge Kohlenstoff vorhanden ist. Dieses Polycarburet bildet sich aber auch schon durch das blosse Glühen und langsame Erkalten, obgleich in diesem Fall mehr Kohle, von der ganzen Masse des Eisens gebunden, also an der Bildung des Polycarburets keinen Antheil nehmend, zurückzubleiben scheint. Dies ist auch der Grund, weshalb der gehärtete Stahl um so weicher wird, je länger und je stärker man ihn erhitzt. Das weisse Roheisen mit den vollkommenen Spiegelflächen lässt sich durch das blosse Glühen und langsame Erkalten, bei gänzlichem Ausschluss der Luft, nicht in graues und weiches Eisen mit Polycarburet verwandeln, vermuthlich weil es ein neutrales Product ist, in welchem sich Eisen und Kohle im Zustande der gegenseitigen Bindung und Sättigung befinden. Dies Eisen muss nothwendig einer Schmelzhitze ausgesetzt gewesen sein, welche ungleich stärker war, als zum Flüssigwerden des Spiegelflosses nöthig ist, um es in graues Roheisen umzuändern [1]."

„Wenn umgekehrt der weiche Stahl, oder auch das geglühte Schmiedeeisen, welches noch einen ansehnlichen Gehalt an Kohle besitzt, durch plötzliche Temperaturveränderung hart und weiss werden sollen, so muss, insofern das blosse Glühen dazu hinreichend ist, die Hitze um so grösser, folglich die Temperaturdifferenz bei dem plötzlichen Erkalten um so bedeutender sein, je geringer der Kohlegehalt des Eisens ist. Bei grösserem Kohlegehalt tritt die Umänderung schneller und vollkommener ein. Bei dem grauen Roheisen nimmt die im ungebundenen Zustande vorhandene Kohle an dieser Umänderung keinen Theil, und es wird daher von der Menge der gebundenen Kohle im grauen Roheisen abhängen, ob dasselbe bei dem plötzlichen Ablöschen nach dem Glühen bedeutend härter wird. Durch sehr lange fortgesetztes Glühen des grauen Roheisens in starker Hitze, welche jedoch die Schmelzhitze nicht erreichen darf, ändert sich das graue Roheisen mit Grafitgehalt wirklich mehr oder weniger vollständig in graues weiches Eisen um, welches bei dem plötzlichen Ablöschen beträchtlich härter und weisser wird, und welches bei dem langsamen Erkalten weich bleibt, aber nun sehr viel Polycarburet und wenig Grafit enthält; allein dies ist ein Erfolg eigenthümlicher Art, der bei schnellen Glühhitzen nicht eintreten kann. Der Grafit oder das Kohlenmetall vertritt hier nämlich die Stelle der Kohle bei dem Cementiren des Stabeisens zu Stahl, weshalb das Stabeisen auch durch Cementiren mit grauem Roheisen in weichen Stahl verwandelt werden kann. Soll das graue Roheisen durch eine plötzliche Temperaturveränderung in weisses umgeändert werden, so muss es sich in geschmolzenem Zustande befinden und nicht bedeutend über den Schmelz-

[1]) Karsten hat die Nothwendigkeit des Mangangehaltes für die Spiegeleisenbildung und den Einfluss des Siliciums auf die Grafitausscheidung unbeachtet gelassen.

punkt erhitzt sein. Je mehr Grafit es enthielt, desto schneller erfolgte alsdann die Umänderung durch plötzliches Erstarren. Graues Roheisen, welches nur wenig Grafit enthält, unterliegt dieser Veränderung nur sehr schwer. Der Grund dieses Verhaltens liegt darin, dass dieses graue Roheisen eine sehr starke Hitze zum Schmelzen erfordert, welche durch plötzliches Erstarren nicht so schnell und vollständig entzogen werden kann."

Die Theorie Karsten's ist sehr sinnreich, aber man darf nicht vergessen, dass sie auf der Annahme der Existenz eines Polycarburets gegründet ist, welches weder zu isoliren, noch darzustellen dem Erfinder selbst jemals gelang, und dessen Zusammensetzung er als zweifelhaft ansah. Dass Eisen und Kohlenstoff in der That chemische Verbindungen eingehen, dürfte wohl Niemand bezweifeln; und dann, wenn die Theorie der Verbindungen nach Aequivalenten überhaupt wahr ist, muss es wenigstens eine bestimmte derartige Verbindung geben, es mag aber auch deren mehrere geben, welche sich im Eisen auflösen können oder von diesem aufgelöst werden. Es ist wahr, dass der Schmelzpunkt des reinen Eisens viel höher ist als der des in merklichem Grade gekohlten Metalls; aber doch liegt kein Grund vor, warum Metallen im Falle der Lösung ausnahmsweises Verhalten zugeschrieben werden sollte. So macht Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, sofort Silber, Gold oder Kupfer flüssig; und die Differenz zwischen den Schmelzpunkten des Quecksilbers und dieser Metalle ist verhältnissmässig weit grösser, als zwischen den Schmelzpunkten des gekohlten und des reinen Eisens. Geschmolzenes Blei löst gleichfalls leicht Silber, kurz man könnte viele ähnliche Beispiele aufführen. Indessen in allen diesen Fällen wirkt chemische Verwandtschaft ebensowohl als einfache Lösung. Zuerst bilden sich bestimmte chemische Verbindungen oder Legirungen und diese lösen sich im Ueberschuss des flüssigen Metalls, also z. B. des Quecksilbers oder des geschmolzenen Bleies. Man möchte vielleicht entgegensetzen, dass gekohltes Eisen keine Legirung ist, aber die Erscheinungen, welche bei Lösungen auftreten, sind ja zu allgemein gültig, als dass sie sich nicht über solche Grenzen erstrecken sollten.

Fassen wir noch einmal die wichtigsten Thatsachen und Meinungen bezüglich der Arten der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen, die bisher erörtert worden sind, kurz zusammen, so erhalten wir folgende Resultate:

Kohlenstoff kann in geschmolzenem, reinem Roheisen in einem solchen Zustande existiren, dass er während des Erstarrens, unter gewöhnlichen Bedingungen, sich ganz oder beinahe ganz als grafitische Kohle ausscheidet, welche in der fest gewordenen Metallmasse zerstreut liegt. Der Beweis hierfür wird durch die chemische Analyse geliefert. Unter der Einwirkung von Säuren löst sich das Eisen und grafitischer Kohlenstoff wird, zuweilen in Plättchen von beträchtlicher Grösse, als unlöslicher Rückstand erhalten. Aber man kann die Frage aufwerfen,

ob — wenn man zugiebt, dass Kohlenstoff sich thatsächlich mit Eisen zu einer chemischen Verbindung vereinige oder legire und in diesem Zustande seinen allotropischen Charakter bewahre — die Thatsache, dass Grafit unter der lösenden Einwirkung der Säuren zurückgelassen wird, ein hinreichender Beweis ist, dass dieser Kohlenstoff im festen Metall, wenigstens in gewissem Grade, mit dem Eisen nicht chemisch verbunden gewesen war. Mit Rücksicht auf entschieden ausgebildete Grafitblättchen, welche sich trennen lassen, mag zu diesem Zweifel kein vernünftiger Grund vorliegen, obschon, nach allen Erfahrungen, selbst diese noch Eisen in einer oder der anderen Form zurückhalten, welches sich nur mit grosser Schwierigkeit daraus vollständig ausziehen lässt. Aber nicht immer wird die grafitische Kohle in ausgebildeten Blättchen erhalten. Ja noch mehr: wenn man den Bruch eines sehr stark grafitischen Eisens sorgfältig in Augenschein nimmt, so bietet zuweilen jeder Theil mehr oder weniger einen charakteristischen grafitischen Glanz dar, und dennoch lässt sich keine Spur von Grafit mit der Spitze eines Federmessers lostrennen. Was dann Grafit, was Temperkohle ist, kann nicht entschieden werden.

In geschmolzenem grafitischen Eisen muss der Kohlenstoff entweder ganz in chemischer Verbindung, oder ganz in Lösung, oder theilweise in chemischer Verbindung und theilweise in Lösung existiren.

Eine hohe Temperatur begünstigt stets die Darstellung des grafitischen Eisens.

Langsames Erstarren nach dem Schmelzen ist eine zweite Bedingung, welche die Ausscheidung von grafitischer Kohle in Blättchen oder Plättchen begünstigt.

Nimmt man, um darauf den Beweis zu stützen, die Hypothese an, dass der Kohlenstoff im geschmolzenen grauen Roheisen in dem allotropischen Zustande des Grafits existirte, und giebt man zu, dass solches Eisen durch plötzliche Abkühlung in weisses Eisen umgewandelt werden kann — was indessen niemals durch Experimente für reines graues Eisen, d. h. eine Verbindung von reinem Eisen und reinem Kohlenstoff (ohne Silicium und Mangan) nachgewiesen sein dürfte —, so würde dieses weisse Eisen eine besondere Spielart bilden.

Kohlenstoff kann in solchem Zustande im geschmolzenen Roheisen bestehen, dass nach einer schnell bewirkten Erstarrung kein Grafit in der Metallmasse, welche dann die charakteristischen Eigenschaften des sogenannten weissen Eisens besitzt, bei Lösung in Säuren entdeckt werden kann. Diese Eisenart wird, wie man allgemein annimmt, nur bei einer Temperatur erzeugt, welche als niedrig zu bezeichnen ist im Vergleich mit derjenigen, bei welcher graues oder grafitisches Eisen gebildet wird. Aber auch die auf diese Roheisen-Varietät bezüglichen Beobachtungen und Analysen sind in sofern nicht als entscheidend zu betrachten, als sie nicht mit einem Metall angestellt worden sind, welches aus reinem Eisen und reinem Kohlenstoff besteht. Nimmt man

indessen auch an, dass sie entscheidend seien, wie dies ja vielleicht später nachgewiesen werden kann, so würde nur daraus hervorgehen, dass der gesammte Kohlenstoff in dem erstarrten Metalle sich entweder im Zustande mechanischer Vertheilung befindet, oder im Zustande chemischer Verbindung, oder nur, wie Karsten annimmt, in chemischer Verbindung mit einem Theil des Eisens, mit dem sie ein bestimmtes Carbid von unbekannter vielleicht fester Zusammensetzung (Polycarburet) bilden, während das übrige Eisen nur einen geringen Gehalt an Kohlenstoff oder gar keinen besitzt.

Langsames Erstarren nach der Schmelzung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ist nach demselben Beobachter die Bedingung, welche die Bildung und Trennung dieses muthmaasslichen Carbids begünstigt, gerade wie dieselbe Bedingung des Erstarrens nach einer Schmelzung bei sehr hoher Temperatur die Ausscheidung von Grafit aus grauem Eisen begünstigt.

Das angenommene Carbid, welches sich im festen Eisen befindet, kann durch Glühen, d. h. bei einer Temperatur, welche weit unter dem Schmelzpunkt irgend einer Art Roheisen liegt, zerstört werden; oder in anderen Worten, das Eisen im freien Zustande kann sich unter dieser Bedingung mit dem Carbide verbinden und so eine homogene metallische Masse bilden, vorausgesetzt, dass das Metall nachher plötzlich abgekühlt werde. Das Carbid kann umgekehrt hergestellt werden, wenn diese Masse wieder geglüht und dann langsam abgekühlt wird.

Der Kohlenstoff in dieser Varietät des Eisens kann sich, so wird von Karsten angenommen, in dem allotropischen Zustande des amorphen Kohlenstoffs befinden und kann durch eine sehr hohe Temperatur in grafitischen Kohlenstoff umgewandelt werden.

Vorausgesetzt, der Kohlenstoff existire im geschmolzenen grauen Eisen im allotropischen Zustande des Grafits, so ist es unbekannt, ob er unter irgend welchen Umständen in den Zustand des amorphen Kohlenstoffs zurückgeführt werden könne.

Die folgenden Beobachtungen Karsten's bezüglich des vorliegenden Gegenstandes sind noch jetzt von praktischer Bedeutung [1]:

Wenn graues Roheisen, weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in eine Form ausgegossen wird, welche aus einer die Wärme nur wenig leitenden Masse besteht, so giebt sich für das Auge keine grosse Verschiedenartigkeit auf der Bruchfläche des erkalteten Eisens zu erkennen. — Karsten überzeugte sich indessen, dass das Roheisen in der Mitte des Gussstückes immer weniger Kohle enthält als zunächst den äusseren Flächen. Das Roheisen aus der Mitte enthält dabei immer mehr Grafit, als das Roheisen von den Aussenflächen und beide Roheisenarten unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass die Carbide eine verschiedenartige Zusammensetzung haben. Das Roheisen von den Rändern enthält nach

---

[1]) Eisenhüttenkunde 1, S. 581.

Karsten ausser dem Grafit Polycarburete, welche dem weissen Roheisen und dem harten Stahl eigenthümlich sind, wogegen die Polycarburete des Roheisens aus dem inneren Kern weit reicher an Kohle sind und mit denjenigen übereinstimmen, welche in dem geglühten weissen Roheisen und in dem weich gemachten Stahl angetroffen werden. Dass das Roheisen im flüssigen Zustande eine gleichartige chemische Verbindung war, wird man schwerlich leugnen können. Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Polycarburete aus der inneren und der äusseren Masse des Eisens wird erklärlich durch die länger fortgesetzte Einwirkung der erhöhten Temperatur auf den inneren Eisenkern, aber auch diese Verschiedenheit zeigt das Streben der Kohle, sich vom Eisen zu trennen, welches am vollständigsten in einer hohen Temperatur und in einem noch flüssigen Zustande der Masse erreicht werden kann. — Dies Verhalten des Roheisens bei dem Erstarren giebt einen Aufschluss über den abweichenden Kohlengehalt, den man durch die Analyse eines und desselben Stückes Roheisen, bei Befolgung desselben Verfahrens, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln und unter möglichst gleichen Umständen auffindet, obgleich die Unvollkommenheit der Methoden bezüglich des Innehaltens gleicher Temperaturen, Concentrationen und Zeiten daran auch ihren Antheil haben mag.

Zugleich ergiebt sich aber auch aus diesem Verhalten des Roheisens als eine nothwendige Folgerung, dass sich selbst bei der grössten Vorsicht kein Gussstück aus Roheisen darstellen lässt, welches in allen Theilen eine gleichartige Zusammensetzung hätte, und dass die Festigt keit einer Roheisenart aus Probestäben nur sehr unvollständig beurtheilt werden kann. Selbst bei Hartguss wird das weisse Eisen an der Oberfläche mehr Kohlenstoff als der innere graue Kern enthalten. Bei dem langsamen Erstarren können die äussersten Schichten oft 1,75 Proc. Kohle mehr umschliessen, als die Schichten in der Mitte der Roheisenmasse.

Graues Roheisen, welches vor dem Umschmelzen ein specif. Gewicht von 7,1839 und einen Kohlengehalt von 4,0281 besass, worunter 3,2469 im Zustande des Grafits und 0,7812 als amorphe Kohle, ward nach erfolgtem Umschmelzen im Flammofen in eine dicke gegossene eiserne Form geleitet. Nach dem Erkalten wurden von dem stahlharten, etwa einen Zoll starken, weissen äusseren Ringe, so wie von dem weichen grauen Roheisen aus der Mitte des Gussstückes Proben genommen. Das äussere weisse Roheisen hatte ein specif. Gewicht von 7,5467 und es ermittelte sich der Kohlengehalt, welcher durchaus nur in amorpher Kohle bestand, zu 5,0929 Proc. Das graue weiche Roheisen aus dem Inneren hatte ein specif. Gewicht von 7,1753 und einen Kohlengehalt von 3,8047 Procent, wovon 3,1941 aus grafitischer und 0,6106 aus amorpher Kohle bestanden.

Forquignon und Bell[1]) haben nachzuweisen versucht, dass die

---

[1]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 43, p. 228.

mitgetheilten Anschauungen Karsten's über die Ueberhitzung des Roheisens behufs Erzielung der Grafitausscheidung nicht zutreffen, sondern dass auch weisses in graues Roheisen umgewandelt, also in demselben eine Grafitausscheidung herbeigeführt werden könne, wenn es lange genug erhitzt werde, ohne dass Schmelzung oder gar Ueberhitzung im flüssigen Zustande, eintrete. Hierbei ist indessen nicht zu vergessen, dass unter Grafit der Regel nach grafitischer Kohlenstoff, also Grafit und Temperkohle, verstanden ist. Forquignon bildete aus weissem Roheisen mit nur amorphem Kohlenstoffe durch Glühen während mehrerer Tage im luftleeren Raum bei 1000° C. graues Eisen unter Ausscheidung eines Theiles des Kohlenstoffs, aber ohne Aenderung der Menge des Gesammtkohlenstoffs, während Bell durch dreizehntägiges Erhitzen weissen Eisens den Grafitgehalt von 0,374 auf 1,79 Proc. steigerte, ohne dass ebenfalls der Gesammtkohlenstoffgehalt sich änderte.

Howe glaubt die günstigste Temperatur zur Grafitausscheidung bei etwa Gelbglut suchen zu müssen und stützt diese Ansicht darauf, dass grafitisches Eisen leichter schmelze als gleich kohlenstoffreicher grafitfreier Stahl. Er führt mit Recht an, dass Grafit als unschmelzbarer Körper nicht den Schmelzpunkt erniedrigen könne, ohne erst mit dem Eisen in Verbindung zu treten, was übrigens schon Karsten richtig erkannt hatte.

Praktische Erfahrungen sprechen indessen dafür, dass eine lang andauernde Ueberhitzung von Roheisen, z. B. im Tiegel oder im Herde eines Flammofens, die Ausscheidung von Grafit thatsächlich befördert und es liegt kein Grund vor, die Ansicht Karsten's nicht neben derjenigen Howe's und Forquignon's als richtig bestehen zu lassen.

Beim langsamen Abkühlen scheint grafitischer Kohlenstoff in geringem Maasse wieder vom Eisen aufgenommen zu werden, gerade wie er sich beim langsamen Erhitzen wieder ausscheidet.

Ob aller derjenige Kohlenstoff, welcher sich bei der Wiedererhitzung des Eisens ausscheidet, zum Theil wirklicher Grafit und nicht vielmehr ganz Temperkohle ist, bleibt mindestens zweifelhaft.

Eine wesentliche Bereicherung haben unsere Kenntnisse erst durch Rinman's deutliche Unterscheidung von Härtungskohle und Carbid-(Cement-)kohle erfahren.

Dass Carbidkohle in Härtungskohle durch plötzliches Abkühlen, Härtungskohle in Carbidkohle durch langsames Erhitzen bis zum Blauanlaufen oder durch beliebig schnelles Erhitzen bis zum Glühen übergeführt werden könne, ist bereits mehrfach im Vorhergehenden aus einander gesetzt worden. Indessen ist dieser Ausdruck nicht ganz entsprechend. Carbidkohle wird eigentlich niemals anders in Härtungskohle übergeführt, als durch erhöhte Temperatur; dann ist sie aber Härtungskohle und kann als solche bei plötzlicher Abkühlung bestehen bleiben.

Genauer ist daher der Ausdruck: „Härtungskohle geht durch langsames Abkühlen und langsames Erhitzen innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen in Carbidkohle über, Carbidkohle in Härtungskohle nur durch Temperaturerhöhung über ein bestimmtes Maass hinaus."

Nach Howe [1]) liegt die günstigste Temperatur für die Ausscheidung der Carbidkohle bei dunkler Blauglut (Schwarzglut), also unterhalb der dunklen Rothglut, während die günstigste Temperatur zur Bildung des Maximums von Härtungskohle sich zwischen voller und dunkler Rothglut befindet.

Die Verhinderung der Bildung von Carbidkohle und die Erhaltung der Härtungskohle ist naturgemäss abhängig von der Plötzlichkeit der Abkühlung. Hierauf beruht die verschiedene Wirksamkeit der Härtungsmittel bei der Werkzeugfabrikation.

Die Versuche Forquignon's über das Verhalten des Kohlenstoffs beim Erhitzen des kohlenstoffhaltigen Eisens sind von Ledebur [2]) vervollständigt worden.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Art der Kohle	1. Ledebur		2. Forquignon			3. Forquignon			4. Ledebur	
	a	*b*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*
Härtungskohle . . .	2,00	0,53	2,99	1,45	1,00	3,27	1,82	1,26	0,85	0,27
Carbidkohle	0,53	0,19							1,23	0,00
Grafit	—	0,00	—	0,16	0,50	—	1,20	1,18	1,26	3,04

Art der Kohle	5. Ledebur		6. Ledebur		7. Forquignon				8. Forquignon		
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*
Härtungskohle .	2,08	0,12	2,31	0,42	2,94	2,41	1,53	1,30	3,27	2,07	1,59
Carbidkohle . .	0,74	0,22									
Grafit	0,00	1,55	0,00	1,44	Spur	0,37	1,02	0,96	0,00	1,21	1,69

1. Ein Stück weissen Gusseisens zur Darstellung schmiedbaren Gusses, in Sand 108 Stunden geglüht, *a* vor, *b* nach dem Glühen.

2. und 3. Eisenstab, *a* vor dem Glühen, *b* nach 72stündigem, *c* nach 144stündigem Glühen in Sand.

---

[1]) loc. cit. — [2]) Stahl und Eisen, Juni 1886, S. 380 u. f.

4. Bruchstück eines Hartgussrades mit etwa 15 mm starker weisser Kruste. *a* vor dem Glühen (strahliges Gefüge, einzelne Grafitblätter). *b* nach dem Glühen während 108 Stunden in Holzkohle (ohne strahliges Gefüge, grau).
5. Weisses Gusseisen für schmiedbaren Guss. *a* vor dem Glühen (strahlig-blätterig, gelblich-weiss). *b* nach 108stündigem Glühen in Holzkohle (körnig, bläulich-weiss).
6. Wiederholung des Versuches 5. bei 72stündigem Glühen.
7. Weisses Gusseisen von St. Louis bei Marseille, in Holzkohle geglüht. *a* vor dem Glühen, *b* nach 36stündigem, *c* nach 72stündigem, *d* nach 144stündigem Glühen in Holzkohle.
8. Ebenso behandeltes Holzkohlenroheisen von Lancashire für schmiedbaren Guss. *a* vor dem Glühen, *b* nach 72stündigem, *c* nach 144stündigem Glühen.

Auch in allen diesen Fällen, denen Ledebur in seiner Arbeit noch mehrere zugefügt hat, ist unter Grafit stets die Temperkohle zu verstehen. Man erkennt, dass dieselbe sich beim andauernden Glühen aus der Härtungskohle bildet, ohne dass letztere jemals ganz in erstere übergingé, ebenso wenig wie irgend eine Art amorphen Kohlenstoffs jemals ganz in Grafit übergehen kann, wenn nicht ein anderer Stoff (z. B. Silicium) hinzutritt, welcher ihn verdrängt.

Hiernach kann als feststehend angenommen werden, dass sich Temperkohle aus Härtungskohle bei Glühhitze, Grafit dagegen erst nahe dem Schmelzpunkt bildet und dass beide um so leichter auftreten, je mehr Gesammtkohlenstoff vorhanden ist, während es, ebenfalls für beide, Minimalgrenzen des Gesammtkohlenstoffs giebt, unter denen sie nicht mehr entstehen.

Carbidkohle, oder richtiger gesagt, Verbindungen von Eisen und Kohlenstoff, wahrscheinlich wechselnder Zusammensetzung von nahezu Drittelkohlenstoffeisen, entstehen aus Härtungskohlenstoff bei langsamer Abkühlung im festen Eisen oder beim Wiedererhitzen unterhalb der Temperatur, bei welcher sich Temperkohle ausscheidet. Von der Absonderung der Carbide aus der Eisenmasse scheint das eigenthümliche Springen der specifischen Wärme des kohlenstoffhaltigen Eisens abzuhängen.

Zwar haben die von Gore, Barrett und dann von Pionchon[1]) angestellten Versuche[2]) gezeigt, dass nicht allein Kohlenstoffeisen die Erscheinung der Bindung oder Freigebung von Wärme zeigt, sondern dass auch reines Eisen bei bestimmten Temperaturen die gleiche Erscheinung erkennen lässt, aber der Vorgang, welcher beim Erhitzen

[1]) Philosophical Magazine, ser. 4, 46 (1843), p. 472; Comptes rendus 102, p 1454; 103, p. 743 u. 1135 und 104, 985. — [2]) Ueber welche eingehend von Ledebur in Stahl und Eisen 1887, Juli, S. 447, berichtet worden ist.

von kohlenstoffhaltigem Eisen stattfindet, wonach also bei bestimmten Temperaturgraden bei der Erhitzung Wärme zu inneren Vorgängen verwendet oder freigegeben wird und bei der Abkühlung ungefähr bei gleicher Temperatur so viel Wärme frei wird, dass selbst eine erhebliche Höhererhitzung eintreten kann, ist unzweifelhaft zum grossen Theil wenigstens auf die Umlagerung des Kohlenstoffs zurückzuführen. Es ist gelungen, mit ziemlicher Sicherheit diejenigen Wärmegrade festzustellen, bei denen diese Erscheinung auftritt.

Schon Brinell schloss[1]) aus der Erscheinung, dass an der Grenze des rothglühenden und des nicht erhitzt gewesenen Theiles eines einseitig erwärmten Eisenstabes plötzlich ein hellerer glühender Fleck erscheine, auf den Uebergang der Härtungskohle in Carbidkohle und auf dadurch freiwerdende Wärme.

Weiches Flusseisen zeigte dieselbe Erscheinung nicht, welche vielmehr deutlich nur bei kohlenstoffreicherem Eisen hervortrat. Pionchon[2]) fand allerdings, dass die Erscheinung sich nicht auf kohlenstoffreiches Eisen beschränke. Er leitete aus seinem Versuche die S. 10 angegebenen Formeln zur Berechnung der specifischen Wärme des Eisens bei verschiedenen Temperaturen ab. Osmond bestätigte das Vorhandensein dreier solcher Wärmegrade, zweier, bei welchen während der allmählichen Abkühlung eine deutliche Verzögerung der Temperaturabnahme erkennbar ist, und eines, bei welchem nur durch sorgfältige Messungen die Verzögerung der Temperaturabnahme erkennbar wird. Deutlich trat die Erscheinung zwischen 863 und 820° (besonders zwischen 845 und 839°) und zwischen 775 und 736° (besonders zwischen 763 und 749°), wenig deutlich zwischen 693 bis 669° ein.

Auch Osmond glaubt, dass die ersten beiden Erscheinungen ihren Grund in einer molecularen Aenderung des Eisens haben[3]), wenn ein kohlenstoffarmes Eisen (0,16 Proc. Kohlenstoff) vorliege; bei kohlenstoffreicherem Eisen (0,57 Proc.) fand derselbe Forscher erst die Verzögerung bei 736 bis 690°, und schreibt auch diese der molecularen Aenderung des Eisens zu.

An Stelle der weiteren Verzögerung trat bei 675° sogar ein Steigen des Thermometers auf 681° ein und erst diese Erscheinung sucht Osmond mit Aenderung der Kohlenstoffart zu begründen.

Bei Stahl mit 1,25 Proc. Kohlenstoff trat die Erscheinung bei 694° ein und das Thermometer stieg auf 704°.

Da also auch reines Eisen Wärmeabgabeverzögerungen nachweist, so kann eine Aenderung im Eisen nicht geleugnet werden, jedoch ist dies, da alles Eisen krystallinisch ist, nicht auffallend, auch ohne dass verschiedene Modificationen des Eisens angenommen zu werden brauchen, wie es Osmond will.

---

[1]) 1884. — [2]) 1886. — [3]) Der Wärmeverbrauch wird von Osmond zu 5,1, von Pionchon zu 5,3 Wärmeeinheiten angegeben.

So sind schon von Byström [1]) die specifischen Wärmen des Eisens ermittelt zu:

0,111641	bei	0°
0,112359	„	50°
0,113795	„	100°
0,118821	„	200°
0,126719	„	300°
0,403149	„	1400°

und ein gleichartiges Verhältniss bietet Kohlenstoff in Form von Grafit und Diamant nach H. F. Weber [2]):

	Grafit	Diamant
— 50°	0,1138	0,0635
— 10°	0,1437	0,0955
+ 11°	0,1604	0,1128
+ 60°	0,1990	0,1532
+ 140°	0,2542	0,2218
+ 248°	0,3250	0,3026
+ 630°	0,4454	0,4408
+ 810°	0,4539	0,4489
+ 980°	0,4670	0,4589

Da ähnliche Temperaturverzögerungen bei allen technisch verwertheten Eisensorten in verschiedenen Wärmegraden stattfinden, so kann mit Sicherheit der Einfluss auch anderer Elemente als Kohlenstoff auf die Wärmeentwickelung angenommen werden. Ich habe selbst bei zahlreichen Versuchen [3]) gefunden, dass fast alle Arten weissen Roheisens und gehärteten kohlenstoffreichen Flusseisens (Flussstahl) schon zwischen 195 und 205° dieselbe Erscheinung zeigen. Beim Anlaufenlassen der Schliffe für mikroskopische Untersuchungen lässt sich dieser Punkt stets wieder erkennen. Das Thermometer steigt bei gleicher Wärmezufuhr zuerst regelmässig, dann weit langsamer und endlich kurz vor dem Gelbanlaufen (210°) doppelt so schnell als unter 195°. Von da ab findet die Steigerung wieder regelmässig bis auf 220° statt, mit welcher Temperatur man abzuschliessen pflegt.

Bei Eisensorten, in denen durch plötzliche Abkühlung ein grosser Theil Härtungskohlenstoff zurückgehalten worden war, tritt diese Erscheinung sehr deutlich auf, bei kohlenstoffarmem Eisen oder geglühtem Stahle fehlt sie ganz, bei Stahl, in welchem ein Theil Kohlenstoff beim Härten als Carbidkohle zurückgeblieben war, tritt sie weniger ausgeprägt hervor.

---

[1]) Landolt und Börnstein, Tabellen, S. 177.

[2]) loc. cit. Abgerundete Mitteltemperaturen sind hier eingesetzt, wo die Temperaturen um einige Grade verschieden waren.

[3]) Vergl. Stahl und Eisen, 1889, S. 265.

Eisen mit 0,57 Procent Kohlenstoff zeigte eine Verzögerung in der Wärmeaufnahme nach Osmond bei der Erhitzung zwischen 719 und 747°, Eisen mit 1,25 Proc. Kohlenstoff zwischen 723 und 743°.

Vergleicht man mit diesen Erscheinungen das durch das Vergrösserungsglas erkennbare Gefüge des Eisens [1]), so ist der Schluss gerechtfertigt, dass bei langsamer Abkühlung kohlenstoffhaltigen Eisens sich Kohlenstoff, welcher vorher als Härtungskohlenstoff vorhanden war, in Form von Carbidkohlenstoff mit Eisen verbunden abscheidet, und dass diese Abscheidung immer mehr zunimmt, je weiter die Abkühlung vorschreitet, dagegen stets durch plötzliche Abkühlung unterbrochen wird, um dann von neuem bei der Wiedererhitzung hervorzutreten.

Es scheint keinem Zweifel unterworfen zu sein, dass diese Erscheinung sprungweis oder wenigstens bei gewissen Temperaturen mit besonderer Energie auftritt; ob sie zwischen diesen Temperatursprüngen gar nicht oder nur in minderem Maasse stattfindet, bedarf erst noch weiterer Feststellung.

Auch wie weit eine Umlagerung der Krystalle des Eisens, eine Spaltung vorhandener, eine Neubildung kleinerer oder grösserer Krystalle bei diesen Erscheinungen betheiligt ist, muss zu entscheiden noch weiteren Forschungen der Mikroskopie überlassen bleiben. Das Nebeneinanderbestehen verschiedener Eisenmodificationen anzunehmen, muss vorläufig in das Gebiet des Unwahrscheinlichen verwiesen werden, wenn unter Modification verschiedenes chemisches Verhalten und nicht eine verschiedene physikalische Beschaffenheit (Krystallisation) des Eisens verstanden werden soll.

Brinell's Versuche [2]) sind besonders durch die eingehende Untersuchung derselben Eisenstücke in verschiedenen Wärmegraden lehrreich; er zog die folgenden Schlussfolgerungen, welche hier zusammengefasst werden sollen, obwohl sie sich zum Theil auf die folgenden Abschnitte, welche das Gefüge des Eisens behandeln, beziehen.

1. Wenn Stahl ohne mechanische Bearbeitung seine grobkrystallinische Textur verliert, so ist damit jederzeit der Uebergang der Kohle aus dem Zustande der Carbidkohle in den der Härtungskohle verbunden und umgekehrt.

2. Diese Zustandsveränderung der Kohle wird durch Wärme bedingt. Der Wärmegrad muss diejenige Höhe erreichen, die zur Umänderung der Carbidkohle in Härtungskohle ausreicht.

3. Zur Weissglut erhitzter Stahl muss, wenn sich Carbidkohle abscheiden soll, sich bis zu einem niedrigeren Wärmegrade abkühlen, als der ist, zu welchem ungehärteter Stahl erhitzt werden muss, wenn sich seine Kohle zu Härtungskohle umsetzen soll.

---

[1]) Vergl. Stahl und Eisen, 1889, S. 265. — [2]) Stahl und Eisen 1885, 2, S. 611 bis 620.

4. Der Uebergang der Carbidkohle in Härtungskohle erfolgt bei ausreichender Temperatur schnell, die Umänderung von Härtungskohle in Carbidkohle allmählich.

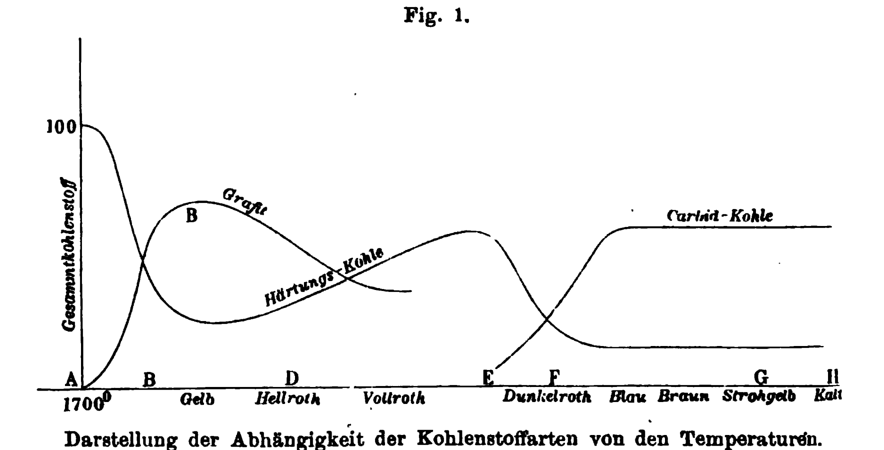
5. Der Uebergang der Härtungskohle in Carbidkohle erfolgt unter Wärmeentwickelung, sowohl bei der Abkühlung, als bei der Wiedererhitzung.

6. Bei dem Uebergange der Härtungskohle in Carbidkohle erfolgt eine plötzliche Krystallisation, die einen um so grobkrystallinischeren Bruch hervorruft, je grobkrystallinischer vorher der Stahl war.

7. Schnelle Abkühlung ruft nie einen feinkrystallinischen (amorphen) Bruch bei einem kurz vorher grobkrystallinisch gewesenen Stahle hervor, sondern hindert nur die Annahme einer grobkrystallinischen Textur bei einem kurz vor der Abkühlung geschmolzenen oder feinkrystallinischen (amorphen) Stahle.

8. Zum Uebergang von Härtungskohle in Carbidkohle ist ausser dem Wärmegrade auch Zeit erforderlich, während der Uebergang von

Fig. 1.



Darstellung der Abhängigkeit der Kohlenstoffarten von den Temperaturen.

Carbidkohle in Härtungskohle ausschliesslich vom Wärmegrade abhängt, weshalb schnelle Abkühlung den Uebergang der Härtungskohle in Carbidkohle verhüten kann.

9. Auch zur Krystallisation bedarf es ausser des Wärmegrades der Zeit. Durch plötzliche Abkühlung wird daher die Entwickelung der Krystalle vermindert [1]).

Howe [2]) hat versucht, das Vorkommen der verschiedenen Kohlenstoffarten und deren Bildung in ihrer Abhängigkeit von den wechseln-

[1]) Vergl. die folgenden Capitel. — [2]) Engineering and Mining Journal 1887, 43, p. 223.

den Temperaturen graphisch darzustellen (Fig. 1). Das von ihm entworfene Diagramm ist nebenstehend abgebildet.

Hierbei sind auf der Abscissenaxe die Temperaturen vom Schmelzpunkt (1700°) *A* aufgetragen. Die Temperatur *B* liegt zwischen Schmelzpunkt und Gelbhitze, *D* bei heller Rothglut, *E* zwischen voller und dunkler Rothglut (*F*). Es folgen die den Anlauffarben Blau, Braun, Strohgelb (*G*) entsprechenden Temperaturen bis zum Erkalten (*H*).

Im geschmolzenen Eisen ist hiernach aller Kohlenstoff Härtungskohle, deren Menge beim Erstarren sinkt, weil sich Grafit ausscheidet. Die Grafitausscheidung erreicht bei der Temperatur *B* ihr Maximum, wo das Eisen bereits im festen Zustande besteht. Bei weiter sinkender Temperatur geht der Kohlenstoff wieder vom grafitischen in den amorphen Zustand über. Ein ähnliches Verhältniss findet zwischen Härtungs- und Carbidkohlenstoff bei niederer Temperatur statt, nur dass sich die einmal gebildeten Arten nicht wieder in andere umändern können. Die plötzliche Abkühlung aus irgend einer Temperatur fesselt das bei dieser Temperatur bestehende Verhältniss der Kohlenstoffarten, während neue Erhitzung die Kohlenstoffarten in dem der bestimmten Temperatur entsprechenden Verhältnisse wieder herstellt.

Howe begründet diese Anschauung näher. „Auf den ersten Blick erscheint es nicht zutreffend, sagt er, dass Grafit bei einer bestimmten Temperatur das Maximum erreicht, weil ein in der Temperatur *B* befindliches grafitisches Eisen bei plötzlicher Abkühlung am meisten Grafit beibehalten muss. Dies ist indessen auch thatsächlich der Fall, wie Bell's Versuche beweisen, nach denen weisses Roheisen zuweilen mehr Grafit als graues Roheisen Nr. 1 enthält (2,2 gegen 2,1 Proc. Grafit)."

Auch Percy giebt Beweise dafür an: Graues Roheisen aus einem Hochofen bei Dudley [1]) wurde über eine kalte gusseiserne Platte laufen gelassen, ein anderer Theil desselben Roheisens wurde darauf sofort mit Wasser übergossen, einen dritten Theil liess man unter einer heissen Schlackendecke langsam abkühlen. Alle drei Proben waren grau, ohne Anzeichen weissen Eisens, nur durch das Korn unterschieden.

Wenn andererseits der Hartguss das Gegentheil zu beweisen scheint, so ist dies nach Howe nur ein Anzeichen dafür, dass die Abkühlung nicht plötzlich von statten ging, sondern dass Zeit genug zur Wiederaufnahme des Grafits in den amorphen Zustand vorhanden war.

Ein weiterer Beweis liegt im Schmelzpunkte grafitischen Eisens, welcher stets niedriger ist, als der eines Eisens von gleichem amorphen Kohlenstoffgehalt, z. B. 0,30 Proc. Da Grafit an sich unschmelzbar ist, müsste das Eisen schwerer schmelzbar sein, wenn nicht der Grafit vor dem Schmelzen in den amorphen Zustand überginge und dadurch ein Eisen mit höherem amorphem Kohlenstoffgehalt entstände, welches leichter schmelzbar ist, als ein solches mit geringerem amorphen Kohlenstoffgehalt.

---

[1]) I, S. 151.

Dies entspricht auch den Versuchen Ledebur's, wonach beim Glühen des Roheisens sich mehr und mehr grafitischer Kohlenstoff (Temperkohle) ausscheidet.

Unterhalb Rothglut scheint Grafit nicht mehr absorbirt zu werden. Graue Gusswaaren lassen sich daher nicht durch Tempern in Oxyden von ihrem Grafitgehalt befreien.

Auch die von Karsten festgestellte Thatsache, dass überhitztes geschmolzenes Roheisen grafitreicher, als ein gerade nur zum Schmelzen gebrachtes Roheisen wird, erklärt Howe lediglich durch die wegen der höheren Erhitzung der Formwandungen verzögerte Abkühlung.

Indessen ist diese Erklärung Howe's keineswegs bewiesen. Wenn Roheisen stark überhitzt ist, so kann es weit mehr Kohlenstoff lösen, als wenn es eben nur den Schmelzpunkt erreicht hat. Das beweist die Hochofenpraxis. Ein sehr heiss erblasenes Roheisen entlässt bei der Abkühlung und vor dem Erstarren Kohlenstoff, der in Form von Garschaum (*kish*) an die Oberfläche steigt oder in Form von dünnen, schwarzen, glänzenden Schuppen mit den entweichenden Gasen ausgeworfen wird. Wahrscheinlich wird auch von diesem Grafit bei sehr plötzlicher Abkühlung eine gewisse Menge zurückgehalten werden. Hierfür spricht der Gehalt des weissen Roheisens an Grafit.

Bell[1]) giebt folgende Verhältnisse an:

	Clarence Roheisen Nr. 1 (Giesserei)	Clarence Roheisen Nr. 4 (graues Frischereiroheisen)	Clarence weisses Roheisen
Grafit	3,65	2,49	2,21
Amorpher Kohlenstoff	0,30	0,61	0,99
Gesammtkohlenstoff	3,95	3,10	3,22

	Clarence Nr. 3 (graues) Roheisen	Weisses Roheisen, grau durch langsames Abkühlen	Weisses Roheisen, grau durch Erhitzen während 13 Tage bei Rothglut
Grafit	2,256	2,296	1,790
Amorpher Kohlenstoff	1,058	0,644	0,974
Gesammtkohlenstoff	3,314	2,940	2,764

Es ist daher auch möglich, durch Ueberhitzung weissen Roheisens nach dem Schmelzen Grafitausscheidungen, d. h. graues Roheisen, bei

[1]) Grenzen für Grafit aus zahlreichen Fällen: Manuf. of iron and steel 1884.

langsamer Abkühlung zu erhalten, gerade wie aus dem gehärteten Stahle beim Anlassen Carbidkohlenstoff ausgeschieden wird. Hierfür ist, wie mit Rücksicht auf den folgenden Hauptabschnitt bemerkt werden möge, Silicium nicht unbedingt erforderlich.

Die Frage, ob der Kohlenstoff im flüssigen Eisen bereits in verschiedenen Arten vorhanden sei, ist daher nicht ohne Weiteres zu verneinen, wenn auch die Wahrscheinlichkeit dafür nur gering sein kann. Voraussichtlich ist der Kohlenstoff in seiner gelösten Form nur von einer Art und zwar derjenigen, welche dem Härtungskohlenstoff entspricht, d. h. er ist einfach gelöst, etwa wie sich Alaun in Wasser gelöst findet, und erst mit sinkender Temperatur wird, soweit eine plötzliche Abkühlung dies nicht hindert, der Kohlenstoff grafitisch oder geht in Verbindungen mit dem Eisen ein als Carbidkohlenstoff. Der Kohlenstoff verhält sich also wie ein Salz, welches in heissem Wasser löslicher ist als in kälterem.

Die Härtungskohle erreicht bei langsamer Abkühlung ihr zweites Maximum zwischen Hell- und Dunkelrothglut (Temperatur E nach Howe). Bei einer plötzlichen Abkühlung aus dieser Temperatur findet sich weder Grafit noch Carbidkohle. Letztere beginnt sich erst bei weiterer Abkühlung zu bilden und erreicht bei Dunkelrothglut (Temperatur F nach Howe) annähernd das Maximum.

Die Schaulinien Howe's geben thatsächlich ein zutreffendes Bild von den im Vorhergehenden erläuterten Vorgängen.

Rückblick und Uebertragung der wissenschaftlichen Ergebnisse auf das Verhalten des technisch verwertheten Eisens.

Je höher die Temperatur des geschmolzenen Eisens ist, um so grösser kann der Gehalt an gelöstem Gesammtkohlenstoff sein.

Bei den höchsten bekannten Temperaturen lösen sich nur ungefähr 5 Proc. Kohlenstoff. Zwischen 0 und 5 Proc. Kohlenstoff können in technisch verwerthetem Eisen daher alle möglichen Wandlungen vorkommen.

Roheisen.

Das Roheisen ist ein bei hohen Temperaturen erzeugtes kohlenstoffreiches Eisen, dessen Schmelzpunkt mit der Abnahme an Kohlenstoff-

gehalt steigt und welches bei weniger als 2,3 Proc. Kohlenstoff seinen Charakter als sprödes Material nicht mehr aufrecht erhalten kann.

Je höher der Erzeugungspunkt des Roheisens, d. h. die Temperatur war, bei welcher es mit Kohlenstoff zusammen, also unter Gelegenheit sich hiermit zu sättigen, im geschmolzenen Zustande existirte, um so kohlenstoffreicher bleibt es unter sonst gleichen Erstarrungs- oder Abkühlungsvorgängen.

Es behält unter der Voraussetzung gleicher Mengen ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffs bei der Abkühlung um so mehr Kohlenstoff, je schneller diese erfolgt.

Bei der Abkühlung scheidet sich der Kohlenstoff entweder grafitisch aus oder er bleibt amorph.

Je langsamer die Abkühlung vor sich geht, um so mehr grafitischer Kohlenstoff scheidet sich aus. Bei Sättigung vor dem Erstarren tritt ein Theil des Kohlenstoffs als Garschaum an die Oberfläche, ein anderer Theil wird vom erstarrten Eisen eingeschlossen, scheidet sich aber erst beim und kurz nach dem Erstarren theils als Grafit, theils als Temperkohle dem Auge sichtbar aus. Der Rest bleibt als Härtungskohle im Eisen.

Das Roheisen, welches Grafit, dem Auge deutlich sichtbar, ausgeschieden enthält, nennt man „Graues Roheisen" und unterscheidet je nach der Farbe schwarzes, graues und lichtgraues Roheisen.

Bei geringerem Kohlenstoffgehalte vor dem Erstarren, ebenso wie bei Beschleunigung des Erstarrens nimmt die Grafitausscheidung ab. Das Roheisen enthält schliesslich nur amorphen Kohlenstoff und zwar hauptsächlich in der Form der Härtungskohle. Es behält dann die weisse Farbe und wird „Weisses Roheisen" genannt. Je nach dem Bruche unterscheidet man körniges, strahliges und Spiegel-Roheisen.

Eine Mischung des grauen und des weissen Roheisens nennt man halbirtes Roheisen und zwar stark halbirtes, wenn das weisse, schwach halbirtes, wenn das graue Roheisen vorwiegt.

Aus dem weissen Roheisen, gleichgültig, ob es allein oder im halbirten Zustande auftritt, lässt sich durch lange andauerndes Erhitzen ohne Erreichung des Schmelzpunktes um so mehr Temperkohle ausscheiden, je reicher an Gesammtkohlenstoff es ist.

Grafitischer Kohlenstoff allein kommt nur ausnahmsweise vor, amorpher Kohlenstoff allein häufiger. Der Regel nach enthält das graue Roheisen erhebliche Mengen von amorpher, das weisse Roheisen nur unerhebliche Mengen von grafitischer Kohle, wenn es nicht nachträglich geglüht wurde, wie im Temperguss.

Vorgreifend ist zu sagen, dass als Regel die Bildung grauen Roheisens von einem Silicium-, die Bildung weissen Roheisens von einem Mangangehalt weit abhängiger ist, als von Erzeugungs- und Abkühlungstemperaturen.

Schmiedbares Eisen.

Mit dem Sinken des Gesammtkohlenstoffgehaltes unter 2,3 Proc. hört bald, auch bei langsamem Abkühlen, die Möglichkeit der Ausscheidung von grafitischem Kohlenstoff auf und damit beginnt die Schmiedbarkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Das schmiedbare Eisen enthält im Wesentlichen also nur amorphen Kohlenstoff und zwar im geschmolzenen Zustande allein in der Form der Härtungskohle. Je schneller die Abkühlung erfolgt, um so mehr bleibt er in diesem Zustande bestehen, doch ist, wie bei der Grafitbildung aus dem Roheisen, nicht nur die Schnelligkeit der Abkühlung, sondern auch die Menge des Kohlenstoffs maassgebend. Sinkt die Menge unter 0,6 Proc., so bildet sich in allen Fällen der Hauptsache nach Carbidkohlenstoff und man nennt das Eisen Schmiedeisen, steigt sie über 0,6 Proc., so nimmt bis zu etwa 1,5 bis 2 Proc. die Fähigkeit, Härtungskohlenstoff bei plötzlicher Abkühlung zu bewahren, zu, und man nennt das deshalb härtbare Eisen Stahl.

Die Härte des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Naturhärte.

Unter Naturhärte des Eisens versteht man denjenigen Härtegrad, welchen das Eisen bei langsamer Abkühlung aus dem flüssigen Zustande im kalten Zustande besitzt.

Die Naturhärte ist von der Menge des in demselben enthaltenen amorphen Kohlenstoffs im Zustande der Härtungskohle abhängig. Aus diesem Grunde kann ein Eisen von höherem Gesammtkohlenstoffgehalte weicher sein, als ein solches von niedrigerem Gesammtkohlenstoffgehalte, wenn in ersterem ein verhältnissmässig grosser Theil Kohlenstoff als Grafit oder als Carbidkohle ausgeschieden ist. Hierauf beruht die Darstellung des Hartgusses und die Härtung des Stahls. Im Allgemeinen steigt die Härte des Eisens proportional dem Gehalte an Härtungskohle.

Da die Ausscheidung des Grafits bei plötzlicher Abkühlung verhindert werden kann, so wird ein Eisen, welches bei langsamer Abkühlung durch Abscheidung von Grafit nur wenig amorphen Kohlenstoff zurückbehält, daher weich ist, beim Gusse in Eisenformen, welche als gute Wärmeleiter schnelle Abkühlung herbeiführen, hart. Gusswaaren, welche theils harte, theils weiche Oberflächen haben sollen, werden in Formen, die theils aus Sand und theils aus Metall bestehen, hergestellt.

Ferner wird durch Tempern, d. h. andauernde Erhitzung, verbunden mit Ausscheidung eines Theiles des amorphen Kohlenstoffs in Form von Temperkohle, ein jedes Gusseisen weicher.

Einen gleichen Einfluss übt die Ausscheidung der Carbid- oder Cementkohle. Ein jedes schmiedbare, längere Zeit geglühte Eisen zeigt eine weichere Oberfläche, als es vorher besass.

Ob und in wie weit die Ausscheidung des Carbidkohlenstoffs oder seine Aufnahme als Härtungskohle von Einfluss auf die Härte des Eisens ist, lässt sich am besten an der

Glashärte

des Eisens beurtheilen, d. h. derjenigen Härte, welche entsteht, wenn ein kohlenstoffhaltiges Eisen plötzlich abgekühlt wird. Bei diesem Processe, den man das Härten nennt, geht die Naturhärte in eine weit höhere Härte über. Alles Eisen ist härtbar, welches Carbidkohlenstoff bei langsamer Abkühlung besitzt; hiernach ist alles schmiedbare Eisen härtbar, aber je mehr solcher Kohlenstoff vorhanden ist, um so höher wird die Glashärte und deshalb ist die Härtbarkeit unterhalb der Grenze von 0,6 Proc. Kohlenstoff für die Technik zu gering, um brauchbar zu sein, falls nicht andere Elemente diese Grenze ändern. Allem Anschein nach liegt die Grenze der höchsten Menge ausscheidbaren Carbidkohlenstoffs bei 1,5 bis 2 Proc. Gesammtkohlenstoff. Erreicht der Kohlenstoff im Ganzen 2,3 Proc., so kann die Ausscheidung grafitischen Kohlenstoffs beginnen, und damit hört die Härtbarkeit, d. h. die Möglichkeit, durch plötzliche Abkühlung eine die Naturhärte in technisch nutzbarem Grade überragende Glashärte zu erzeugen, auf.

Diese Grenzen, welche, wie später gezeigt werden wird, durch Hinzutritt anderer Elemente nicht unerheblich verrückt werden können, bedingen den Namen Stahl für ein merklich härtbares Eisen. Eine scharfe Grenze zwischen Stahl und Schmiedeisen lässt sich aber selbstverständlich nicht ziehen [1]).

Während in einem Stahl und in einem weniger Kohlenstoff enthaltenden schmiedbaren Eisen (Schmiedeisen) annähernd alle Carbidkohle durch plötzliche Abkühlung in Härtungskohle verwandelt werden kann, gelingt dies in einem Roheisen, auch wenn es nachweislich Carbidkohle enthält, nicht, voraussichtlich, weil dieses Verhältniss durch den Uebergang von Grafit in amorphen Kohlenstoff stets gestört wird. Aus diesem Grunde kann die Glashärte eines gehärteten Stahls grösser als die eines weissen Roheisens sein, und durch diese eigenthümliche Erscheinung ist die praktische Möglichkeit gegeben, mit gehärteten Stahlmeisseln alle Roheisensorten, selbst Hartguss, zu bearbeiten.

---

[1]) Man versteht unter merklicher Härtbarkeit in der Praxis die Möglichkeit, ein so hartes Eisen zu erzielen, dass es mit dem Feuerstein Funken giebt.

Abgesehen von dem Kohlenstoffgehalte hängt der Härtegrad, der bei der Härtung erreicht werden kann, von der Anfangstemperatur ab, jedoch steigt die die gleiche Härte gebende Anfangstemperatur in umgekehrtem Verhältniss zum Kohlenstoffgehalte, muss also um so höher sein, je niedriger der Kohlenstoffgehalt ist. Während helle Kirschrothglut z. B. für den meisten Werkzeugstahl von 1 Proc. Kohlenstoff und darüber genügt, muss für einen Stahl von nur 0,6 Proc. Kohlenstoff schon Gelbglut erreicht werden. Schmiedeisen von 0,4 Proc. lässt sich, wenn es bis zu starker Gelbglut erhitzt wird, ebenfalls noch härten.

Metcalf[1]) hat einen sehr überzeugenden Beweis geliefert, indem er einen an einem Ende zu starker (sprühender) Weissglut erhitzten Stab, der am anderen Ende dunkel war, plötzlich abkühlte.

Das stark weissglühende Ende zeigte eine höhere Härte als Glas, die Härte des Glases wurde bei voller Weissglut erreicht, dann sank die Härte allmählich und da, wo keine wahrnehmbare Glut mehr herrschte, hörte auch die wahrnehmbare Härtung auf. Praktisch brauchbar ist die Härtung erst von Kirschrothglut an.

Durch langsames Erhitzen (Anlassen) des gehärteten Stahls kann demselben die Härte allmählich wieder entzogen werden, bis bei heller Rothglut die ursprüngliche Härte (Naturhärte) des ungehärteten Eisens wieder erreicht ist.

Ein niedrig gekohltes Eisen (Schmiedeisen), welches eine nennenswerthe Härte durch plötzliche Abkühlung nicht erlangt, kann doch durch mechanische Arbeit (Verdichtung der Oberfläche und Hervorrufung von Spannungen) ebenfalls härter werden; aber solche Härte lässt sich auch durch Erhitzung zur Kirschrothglut entfernen, und kehrt dann durch plötzliche Abkühlung nicht wieder, wenn es nicht etwa gelingt, die gleichen Spannungen, wie vorher, hervorzurufen.

Ein Eisen (Stahl), welches durch plötzliche Abkühlung und durch Bearbeitung hart geworden war, lässt sich durch gleiche Behandlung nur seiner Arbeitshärte berauben.

Die Härte einer jeden Eisensorte sinkt mit dem Steigen der Temperatur und nimmt mit dem Fallen derselben zu.

Der Uebergang des Carbidkohlenstoffs in Härtekohle bedingt eine Wärmeaufnahme, wie bereits die Aenderung der specifischen Wärme (S. 69) gelehrt hat.

Osmond fand[2]), wenn die Temperatursteigerung, welche beim Lösen des geglühten Eisens eintrat, mit 1,00 (*a*) bezeichnet wird, die Ziffern für gehärtetes Material (*c*) wie folgt:

	Geglüht		Gehärtet		
	a	*b*	*c*	*d*	
Weiches Flusseisen . . .	1,00	1,686	—	—	W.-Einh.
Mittelharter Flussstahl . .	1,00	1,699	1,052	1,966	„

[1]) Howe in Engineering and Mining Journal 1887, p. 278. — [2]) Nach Ledebur, Stahl und Eisen 1886, I, S. 377.

	Geglüht		Gehärtet		
	a	*b*	*c*	*d*	
Werkzeugstahl	1,00	2,191	1,084	2,868	W.-Einh.
Weisses Roheisen	1,00	—	1,150	3,903	„

Dies auf ein Atom Eisen bezogen, ergiebt die Ziffern der Spalten *b* und *d* für die Anzahl der beim Härten aufgenommenen Wärmeeinheiten.

Die Härtung bedingt also eine Zunahme der inneren Wärme, für deren Erklärung übrigens keineswegs, wie dies der Experimentator glaubte, die Annahme einer Umänderung der Modification des Eisens, eines α-Eisens in ein β-Eisen, nothwendig ist.

Gerade der Umstand, dass die zwischen 600 und 700° C. eintretende Verzögerung der Temperaturabnahme am deutlichsten beim härtbarsten Stahle, weniger deutlich im weissen Roheisen und im weichen Schmiedeeisen ist, zeigt, dass der Kohlenstoffgehalt eine wesentliche Rolle spielt, obschon auch eine Wärmeentwickelung oder Wärmebindung durch eine Umlagerung der Eisenkrystalle nicht in Abrede gestellt werden kann, da selbst galvanisch niedergeschlagenes, thunlichst reines Eisen bei der Abkühlung eine deutliche Verzögerung der Temperaturabnahme bei 855, 750 und 660° zeigte.

Osmond [1]) stellt auf Grund seiner Beobachtungen folgende Theorie auf: „Der Uebergang der beiden Kohlenstoffmodificationen in einander ist bei der Erwärmung des Eisens von einer Bindung, bei der Erkaltung von einem Freiwerden von Wärme begleitet."

„Die Umwandlung vollzieht sich zwischen 660 und 700°, ist am deutlichsten im harten Stahl und verliert an Deutlichkeit, je mehr der Kohlenstoffgehalt sich verringert. Bei weissem Roheisen geht nur ein kleiner Theil des Kohlenstoffs eine Umwandlung ein, weshalb die Wärmeentwickelung weniger deutlich als beim harten Stahl ist."

„Beim Erhitzen des schmiedbaren Eisens ist der Verlauf umgekehrt und ein Wärmeverbrauch tritt ein."

„Bei plötzlicher Abkühlung glühenden Eisens durch Ablöschen in Wasser wird die Umwandlung des Kohlenstoffs verhindert. Beim Erwärmen gehärteten Stahls beginnt von 200° an wieder die Ausscheidung des durch die Härtung gebundenen Härtekohlenstoffs."

Dies widerspricht zum Theil den Beobachtungen Anderer, welche beim Ausscheiden des Carbids, gleichgültig ob beim Abkühlen oder beim Erhitzen, stets eine Wärmeentwickelung wahrgenommen haben.

Nach Åkerman [2]) ist der Druck, welchen die plötzliche Abkühlung hervorruft, die Ursache für den Uebergang von Carbid- in Härtungskohle. Åkerman sieht also den Härtungskohlenstoff nicht als ein im Stahle vor der Abkühlung enthaltenes, sondern erst beim Abkühlen entstehendes Element an.

---

[1]) Nach Ledebur, Stahl und Eisen 1888, I, S. 366. — [2]) Journal of the Iron and Steel Institute 1879, p. 504.

Mit Recht wendet sich Howe[1]) gegen diese Auffassung, gegen welche er besonders geltend macht, dass Stahl nur nennenswerth gehärtet werde, wenn er vor der Abkühlung über 500° warm ist, dass aber bei dieser Temperatur noch hinreichende Beweglichkeit der Gefügetheile vorhanden sei, um einem bleibenden Drucke entgegen zu wirken, dass ferner die Härtung des Stahls durch die ganze Masse gehe oder wenigstens gehen könne, und dass, während nach Åkerman's Theorie die Differenz in der Zusammenziehung stärker bei dicken als bei dünnen Stahlstäben sein müsste, das Umgekehrte der Fall sei und eine stärkere Härtung unter sonst gleichen Umständen bei den dünneren Stäben stattfinde.

Die mikroskopische Untersuchung des gleichen ungehärteten und gehärteten Stahls zeigt übrigens gleichfalls, dass die Ausscheidung des Carbidkohlenstoffs erst mit der Abkühlung eintritt, also durch plötzliche Abkühlung thatsächlich nur verhindert wird.

Der stärkste Beweis gegen die an sich sinnreiche Theorie Åkerman's ist die Thatsache, dass ein gehärteter und durch Anlassen wieder weich gemachter Stahl, welcher, ehe er Gelbglut erreicht hat, plötzlich abgekühlt wird, nicht gehärtet werden kann. Er behält vielmehr den Kohlenstoff als Carbidkohle bei.

Es ist erforderlich, auch die Anschauung Osmond's über die angeblichen beiden Modificationen des Eisens bezüglich der Härtbarkeit zu besprechen.

Nach ihm ist von den mit α-Eisen und β-Eisen bezeichneten Eisenmodificationen α-Eisen vorwiegend im langsam abgekühlten Eisen vorhanden. Dasselbe geht bei der Erhitzung in β-Eisen über. Diese Umwandlung beginnt bei reinem Eisen mit etwa 355° und schliesst bei 700°. Die obere Grenze rückt hinab, je kohlenstoffreicher das Eisen ist, und bei 0,8 Proc. Kohlenstoff fällt sie mit der anderen Grenze zusammen. Plötzliche Abkühlung hindert die Umänderung von β-Eisen in α-Eisen, gehärteter Stahl enthält daher nur β-Eisen.

Osmond macht folgende Schlüsse: „β-Eisen ertheilt dem gehärteten Stahle seine Eigenthümlichkeiten, die Rolle des Kohlenstoffs ist nur eine mittelbare, eine Verhinderung des Uebergangs von β-Eisen in α-Eisen.

Im kohlenstoffarmen Eisen kann wegen Mangels an Kohlenstoff die Umwandlung des β-Eisens in das weiche α-Eisen nicht erwartet werden, es findet also keine Härtung statt. Aus dem umgekehrten Grunde bleibt im weissen Roheisen auch bei langsamer Abkühlung die β-Eisenform bestehen; das Eisen wird also nicht weich.

Beim Anlassen des gehärteten Stahls wandeln sich Kohlenstoff- und Eisenform gleichzeitig um, aber eine bestimmte Menge β-Eisen bleibt zurück, bis die Temperatur auf 660° gestiegen ist."

Osmond führt auf letzte Erscheinung die Thatsache zurück, dass sich die Härte beim Anlassen weniger rasch als die Sprödigkeit vermindert.

[1]) Engineering and Mining Journal 1887. May. p. 351.

Diese Theorie von zwei Eisenmodificationen ist ebenso wenig wahrscheinlich, wie nothwendig zur Erklärung des Härtens. Dies wird die Erörterung der weiteren Ursachen, welche eine Härtung herbeiführen können oder nachweislich herbeiführen, ohne Rücksicht auf die Aenderung der Art des Eisens oder, besser ausgedrückt, auf seine Wärmetönung, zeigen.

Da das reine Eisen übrigens wie das kohlenstoffhaltige Eisen mehrfache Sprünge in der specifischen Wärme zeigt, so würde, wenn die Annahme der verschiedenen Modificationen zuträfe, kaum ein Grund aufzufinden sein, aus dem nicht noch viel mehr als zwei Modificationen abgeleitet werden müssten.

Schild und Kirsch [1]) haben eine Legirung von Eisen mit Kohlenstoff angenommen, welche im Molecül aus drei Atomen besteht, also der Formel

$$\mathrm{C}\overset{=\mathrm{C}=}{=\!=}\mathrm{C}$$

entspricht. Sie berechnen das specifische Gewicht dieser Kohlenstoffart zu 3,5, da das specifische Gewicht des gewöhnlichen Kohlenstoffs = 2,3 sei, dieser aber $\mathrm{C}{=\!=}\mathrm{C}$ sich zu $\mathrm{C}\overset{=\mathrm{C}=}{=\!=}\mathrm{C}$ wie 2 : 3 verhalten müsse.

Hieraus werden die verschiedenen Erscheinungen erklärt, z. B. die Entwickelung von Kohlenwasserstoff beim Lösen des Eisens neben dem Zurückbleiben von Kohlenstoff, nach der Formel:

$$2\,\mathrm{Fe} + \left(\mathrm{C}\overset{=\mathrm{C}=}{=\!=}\mathrm{C}\right) + 4\,\mathrm{HCl} = 2\,\mathrm{FeCl_2} + \mathrm{CH_4} + (\mathrm{C}{=\!=}\mathrm{C}),$$

ferner die Ausscheidung von Grafit beim Erstarren:

$$2\,\mathrm{C}\overset{=\mathrm{C}=}{=\!=}\mathrm{C} \text{ geht über in } 3\,\mathrm{C}{\equiv}\mathrm{C}.$$

Hiermit wäre eine Volumenvergrösserung verbunden, die auch das Schwimmen festen Eisens auf flüssigem erklären soll.

Die umgekehrte Umbildung findet beim Abkühlen im Augenblick des Nachglühens statt:

$$3\,\mathrm{C}{\equiv}\mathrm{C} \text{ geht über in } 2\,\mathrm{C}\overset{=\mathrm{C}=}{=\!=}\mathrm{C}.$$

Auch das Rosten an den Fliessstellen [2]) wird hiermit erklärt und endlich auch die Veränderung der Eigenschaften eines Eisens nach eingetretenem Fliessen.

Bis jetzt fehlen für diese Theorie noch die Beweise. Gegen dieselbe spricht indessen das Aussehen des Eisens unter dem Mikroskop. Nach diesem Aussehen (Bildung und Verschwinden von Krystalleisenknoten) ist die Annahme der Härtung durch Verhinderung der Carbidbildung wahrscheinlicher.

Indessen bleibt nicht ausgeschlossen, dass der Kohlenstoff, ehe er sich mit dem Eisen zu Carbiden verbindet, zuvörderst einer Umbildung unterliegen muss.

---

[1]) Stahl und Eisen 1888, S. 12. — [2]) Bei Zerreissproben.



Der **Hitzegrad**, bei welchem Carbidkohle ganz in Härtekohle übergeht, ist Dunkelgelbglut, von **Howe** und Anderen mit *W* bezeichnet, eine Bezeichnung, die auch im folgenden beibehalten werden soll. Wird ein Carbidkohle enthaltender Stahl nicht ganz auf diese Temperatur erhitzt, so wird er beim plötzlichen Abkühlen nicht gehärtet. Sobald die genannte Temperatur *W* dagegen erreicht **oder** überschritten wird, tritt vollständige Härtung bei plötzlicher Abkühlung ein. Beim langsamen Abkühlen eines nur Härtekohle enthaltenden Stahles geht diese in Carbidkohle über, beim Erhitzen bis zu einer Temperatur unterhalb der Dunkelgelbglut (*W*) findet dasselbe statt. Der Uebergang von Härte- in Carbidkohle findet also stets allmählich statt und ist von der Zeit abhängig, abhängig aber auch von der Temperatur, bis zu welcher die Erhitzung schreitet, so dass es gewisse, etwa bei dunkler Rothglut liegende Temperaturen (*V*) giebt, bei welchen der Wechsel der beiden Kohlenarten am schnellsten von statten geht. Dies hat **Brinell**[1]) durch zahlreiche Versuche nachgewiesen.

Härtung durch mechanische Arbeit.

Kalt gewalzter und kalt gezogener Stahl, ebenso wie ungeschmiedete und ungeglühte Flussstahlwaaren, werden nach der Erhitzung auf Rothglut **weicher**, als sie ursprünglich waren.

Hieraus könnte man ableiten, dass mechanische Arbeit im kalten Zustande ebenso wirke, wie Härtung, und thatsächlich glaubte schon **Caron**[2]) gefunden zu haben, dass mechanische Bearbeitung eine ähnliche Wirkung auf kohlenstoffhaltiges Eisen äussere, wie Härtung durch plötzliche Abkühlung.

Caron fand, dass unter sonst gleichen Verhältnissen gewalzter Stahl eine grössere Menge kohligen Rückstandes liess, als gehämmerter Stahl. Das, meint **Caron**, stimmt auch mit der praktischen Erfahrung überein, dass die Wirkung der Walzen auf die Verbesserung der Stahlqualität weit schwächer ist, als die des Hammers. Er erklärt die Analogie des Hämmerns und Härtens bezüglich ihrer Wirkung dadurch, dass, wenn man ein Stahlstück rasch abkühlt, das Metall in der That einer fast augenblicklichen Zusammenpressung unterzogen wird, welche ähnlich der durch den Schlag eines Hammers hervorgebrachten wirkt. Durch eine Reihe von Experimenten und Analysen verschaffte sich **Caron** die fernere Gewissheit, dass die Einflüsse der Hitze entgegengesetzt denen wären, welche Hämmern und Härten bewirkten. So zeigte gehärteter Stahl, nachdem er in Perioden von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen erhitzt worden war, bei der Lösung in Säuren Gehalte an freiem Kohlenstoff, welche der Dauer und Intensität des vorhergehenden Erhitzens pro-

[1]) Vergl. S. 71 u. Stahl und Eisen 1881, Nr. 11, S. 611. — [2]) I, S. 182.

portional waren, während der so weich gemachte Stahl seine ursprünglichen Eigenschaften in chemischer Beziehung hinsichtlich seines Verhaltens gegen Säuren nur durch Hämmern und Härten wieder erhielt.

Die Untersuchungen Caron's genügen für den heutigen Standpunkt unserer Kenntnisse nicht mehr, weil bei ihnen zwischen den Arten des amorphen Kohlenstoffgehaltes kein ausreichender Unterschied gemacht ist.

Denselben Gegenstand behandelt zutreffender Brinell[1]). Er erklärt die Härtung durch mechanische Bearbeitung wie folgt:

„Ich will nicht in Abrede stellen, dass der durch das Schmieden und Walzen ausgeübte Druck auch unmittelbar dazu beitragen kann, dass ein Theil der Kohle als Härtungskohle übrig bleibt, es scheint mir aber doch; also müsste in diesem Falle die Wirkung des Druckes mehr mittelbar als unmittelbar sein. Sowohl das Walzen, noch mehr aber das Schmieden wirkt gleichzeitig nur auf einen begrenzten, verhältnissmässig kleinen Theil der Stange und ruft dort eine Erhitzung hervor. Die Abkühlung der so erwärmten Stelle bis auf den Temperaturgrad, den der Stab sonst hat, geht deshalb schneller vor sich, als wenn alle Theile gleichzeitig zur höchsten durch Druck erreichbaren Temperatur erhitzt gewesen wären. Wird nun bei dem Wärmegrade, der bei oder gleich unter demjenigen liegt, bei welchem sich Carbidkohle bildet, geschmiedet oder gewalzt, so muss die Wirkung davon eine theilweise Härtung sein, denn durch die Erhitzung wird Carbidkohle in Härtungskohle umgesetzt und die schnelle Abkühlung bindet dieselbe in dieser Form.“

Die Erklärung Brinell's scheint durchaus zutreffend und giebt gleichzeitig die Erläuterung für die verschiedenen Ergebnisse, welche je nach dem Erhitzungs- und Abkühlungsgrade von anderen Experimentatoren erhalten worden sind.

Dass Bearbeitung in der Kälte Einfluss auf die Härte ausübt, ist nur der Spannung zuzuschreiben, welche durch das Zusammendrücken entsteht, weil ein Theil der mechanischen Arbeit als Wärme aufgenommen wird.

Dass dem so ist, ergaben die Versuche Osmond's[2]). Derselbe fand, dass der Gehalt an Kohlenstoff, der sich durch die Eggertz'sche Probe feststellen lässt, war im:

Ungehärteten Stahl . .	0,50
Gehärteten Stahl . . .	0,32
Kalt gehämmerten Stahl	0,52

Es besteht also ein erheblicher Unterschied zwischen der Art des Kohlenstoffs im gehärteten und kalt gehämmerten Stahl, während ein kaum nennenswerther Unterschied beim naturharten und kalt gehämmerten Stahl nachweisbar war.

[1]) Stahl u. Eisen 1885, 2, S. 619. — [2]) Vergl. Ledebur, Stahl u. Eisen 1886, 1, S. 376.



Der Zusammenhang zwischen Härtung des Stahls und mechanischer Bearbeitung, namentlich durch Hämmern im kalten Zustande, liegt lediglich in dem aus verschiedenen Ursachen erhaltenen gleichen mechanischen Verhalten. Ob Wärme durch einen chemischen Vorgang oder durch eine mechanische Arbeit in einem Körper aufgehäuft oder frei gemacht wird, muss unter gewissen Beschränkungen den gleichen Erfolg auf die physikalischen Eigenschaften ausüben.

Dieser Zusammenhang ist aus den zahlreichen Erfahrungen abzuleiten, welche auch schon vor der Kenntniss von den Uebergängen der verschiedenen Kohlenstoffarten in einander bekannt waren und namentlich übersichtlich von Fridolin Reiser zusammengestellt worden sind [1]:

„Die Härtungsfähigkeit des Stahls erreicht bei 2 Proc. Kohle ihr Maximum. Die günstigste Härtungstemperatur liegt zwischen dunkler und heller Kirschrothhitze (dunkler Gelbhitze, W), d. h. zwischen 700 und 800°C. Mit dem Kohlenstoffgehalte sinkt die Temperatur, bei welcher das Maximum der Härte zu erreichen ist. Beim Ablöschen erfahren die äusseren, zuerst abgekühlten Schichten eine starke Zusammenziehung. Der dadurch verursachte starke Druck der äusseren Lagen auf die inneren bewirkt einen starken Gegendruck. Die Spannung (die Ursache der Sprödigkeit) ist um so grösser, je grösser die Differenz zwischen der Erwärmung und Abkühlung der äusseren Lagen gegenüber den inneren Lagen ist."

„Der durch die Wärme ausgedehnte Stahl kann sich bei der plötzlichen Abkühlung nicht ebenso schnell zusammenziehen, als er seine Wärme verliert; infolge dessen bleibt bei verringertem specifischen Gewichte sein Volumen grösser. Diese Volumveränderung ist um so bedeutender, je mehr Kohlenstoff der Stahl besitzt und je höher die Temperatur ist, auf welche der Stahl vor dem Härten erhitzt wurde."

Reiser führt als Bestätigung die umstehende (S. 86) beachtenswerthe Tabelle von Metcalf und Langley über Flusseisen an.

Reiser erklärt die Volumveränderung nach dem Hitzegrade, welcher mit dem Kohlenstoffgehalte steigt, als Folge des grösseren Widerstandes, welchen harter Stahl einer Zusammendrückung entgegensetzt, ferner die Zunahme des specifischen Gewichtes bei mechanischer Bearbeitung mit dem Kohlenstoffgehalte durch den gleichzeitig mit letzterem wachsenden Arbeitsaufwand zur Formveränderung.

Art und Maass der Volumveränderung.

Die nach dem Härten erhaltene Ausdehnung erstreckt sich bei Stäben nur auf die Dicke und Breite, während eine Abnahme der Länge vorliegt.

[1] Das Härten des Stahls in Theorie und Praxis von Fridolin Reiser, 1881.

Specifisches Gewicht von Stahl mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte.

Kohlenstoffgehalt in Procenten	Specifisches Gewicht							
	des Blockes	der gewalzten ungehärteten Stange	Gehärtet bei					beim Härten verbrannt und nachher ausgeglüht
			Dunkelrothglut	Rothglut	Hellrothglut	Gelbglut	nahezu sprühender Weisshitze	
0,529	7,841	7,844	7,831	7,826	7,823	7,814	7,818	7,857
0,649	7,829	7,824	7,806	7,849	7,830	7,811	7,791	7,846
0,841	7,824	7,829	7,812	7,808	7,780	7,784	7,789	7,835
0,871	7,818	7,825	7,796	7,773	7,758	7,755	7,752	7,828
1,005	7,807	7,826	7,812	7,789	7,755	7,749	7,744	7,824
1,079	7,805	7,825	7,811	7,798	7,769	7,741	7,690	7,822

Die Thatsache ist durch Caron zuerst behauptet, dann durch Kocher und Reiser bestätigt worden. Ein Beweis für sie liegt in dem Verhalten eines Ringes, welcher durch Härten enger wird.

Bei einem Bleche verkleinert sich Länge und Breite und nur die Dicke nimmt zu [1]).

Die Thatsache, dass sich der Stahl beim Härten ausdehnt, also sein specifisches Gewicht sich vermindert, ist schon Réaumur bekannt gewesen [2]). Er berechnete die Zunahme des Volums auf $^1/_{48}$, Rinman der Aeltere [3]) auf $^1/_{37}$. Indessen ändert sich das Verhältniss nach der Temperatur des Stahls, der Leitungsfähigkeit der Härteflüssigkeit und der Zahl der Härtungen.

So fand Caron [4]) die Abmessungen eines Stabes in Länge, Breite und Dicke nach Centimetern im kalten Zustande:

Vor dem Härten	Nach 10maligem Härten	Nach 20maligem Härten	Nach 30maligem Härten
20,00	19,50	18,64	17,97
0,94	0,96	0,97	1,00
0,93	0,96	0,97	1,00

und die Abnahme des specifischen Gewichts vor dem Härten und nach 30maligem Härten von 7,817 auf 7,793.

Barus und Strouhal [5]) haben ermittelt, dass beim allmählichen Abhobeln ringförmiger Lagen einer gehärteten Stahlstange von 3 cm Durchmesser, deren specifisches Gewicht vor dem Härten = 7,8337, nach dem Härten = 7,7744 war, in dem übrig bleibenden Kerne von 1,38 cm Durchmesser das specifische Gewicht wieder auf 7,8009, also beinahe auf die ursprüngliche Höhe gestiegen war.

Die äussere Haut, welche zuerst zu einer für die Beweglichkeit der Gefügetheile ungeeigneten Starrheit abgekühlt, daher an ihrem Zusammenschrumpfen gehindert wird und eine einer höheren Erwärmung entsprechende Ausdehnung bewahrt, hält die inneren, noch beweglichen Theile zurück. Dieses Innere nimmt also einen grösseren Raum ein, als ihm unter gewöhnlichen Umständen zukommen würde, d. h. wird specifisch leichter. Die Spannung in der Rinde kann so weit gehen, dass Risse (Hartborsten) entstehen.

Durch Anlassen (d. h. Erhitzen des gehärteten Stahls [6]) verliert der Stahl wieder an Härte und das specifische Gewicht nimmt wieder zu, das Volumen also ab, bis alles im oder nahe dem glühenden Zustande das Maass, welches beim ungehärteten Stahl vorhanden war, erreicht.

C. Fromme [7]) fand an Stäben von 4,2 mm Stärke folgende Volumenveränderungen bei den verschiedenen zum Theil durch Anlauffarben ausgedrückten Erhitzungsgraden:

---

[1]) Reiser, S. 32. — [2]) 1722, III, S. 894. — [3]) Geschichte des Eisens, 1785. — [4]) 1863, III, S. 894. — [5]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, p. 331 aus Journal of the Iron and Steel Inst. 1886, 1, p. 372. — [6]) In der Praxis auf 220 bis 330°. — [7]) Reiser, S. 33.

Roh	1,00000
Glashart	1,01000
Gelb } angelassen { . .	1,00495
Blau } angelassen { . .	1,00060
Grau } angelassen { . .	1,00425
Stark geglüht	1,00175

Durch starkes Glühen und langsames Erkalten kann man also das specifische Gewicht des gehärteten Stahls vermindern.

Das Anlassen bewirkt hiernach erstens einen Uebergang des Härtungskohlenstoffs in Carbidkohle und erst bei Glühhitze wieder eine Aufnahme des Carbids als Härtungskohlenstoff, zweitens eine Aufhebung der Spannungen, welche durch das Härten hervorgerufen waren.

Schlussfolgerung.

Das Härten des Stahls beruht auf zwei zu gemeinsamer Wirkung vereinigten Vorgängen:

1. Die Härtungskohle bleibt in ihrem ursprünglichen Zustande und scheidet sich nicht als Carbid aus; es wird also die bei der Carbidbildung sonst frei werdende Wärme gebunden; mithin besteht das Bestreben zur Ausdehnung.

2. Durch die Abkühlung der äusseren Schichten wird eine mechanische Zusammendrückung der inneren Krystalle bewirkt und auch hierdurch wird Wärme gebunden und Gegendruck hervorgerufen.

Beim Anlassen wird umgekehrt:

1. Carbidbildung hervorgerufen, also Wärme frei, bis diejenige Temperatur erreicht ist, bei welcher Bindung des Carbidkohlenstoffs als Härtungskohlenstoff eintritt.

2. Der Druck der äusseren Schichten und damit auch der Gegendruck aufgehoben.

Die in zweiter Linie genannten Vorgänge beim Härten und Anlassen können auch für sich durch Bearbeitung, namentlich im kalten Zustande, oder durch Ablöschen des Stahls aus der Kochtemperatur des Wassers [1]) stattfinden, wirken aber ohne den in erster Linie bezeichneten Vorgang sehr gering.

Es ist hiernach thatsächlich die Annahme einer Verschiedenheit in der Modification des Eisens nicht nöthig, um die Eigenschaft der Härtbarkeit zu erklären. Indessen vermag sich, wie gezeigt werden wird, beim Härten und Anlassen auch die Krystallgrösse, das Korn, zu ändern, und für derartige physikalische Arbeit wird ebenfalls eine Arbeit nöthig, welche in Wärme umgesetzt werden kann.

---

[1]) Vergl. Langley's Versuche, Reiser, S. 62. „Beim raschen Abkühlen des Stahls aus der Kochtemperatur des Wassers findet zwar eine Volumenvermehrung, aber keine (eigentliche) Härtung statt."

Zu den Gründen für die Härtung hat Howe [1]) noch die Annahme hinzugefügt, dass durch die schnelle Abkühlung der Rinde ein Durcheinanderkneten der verschiedenen Lagen des Eisens, ähnlich wie beim Schmieden, stattfinde, ein Vorgang, der nicht wieder durch das Glühen aufgehoben werde. Er erklärt hieraus die bleibende grössere Härte gegenüber dem ursprünglichen Zustande.

Obwohl diese Annahme nichts Unwahrscheinliches hat, so ist sie doch keineswegs bewiesen und das Mikroskop giebt darüber keinen Aufschluss.

Es möge noch schliesslich erwähnt werden, dass manche die Härtung einer Bildung von diamantartigem Kohlenstoff zugeschrieben haben, ohne dies indessen in irgend einer Art beweisen zu können, andere die Austreibung von Gaseinschlüssen bei plötzlicher Abkühlung verantwortlich machten, ohne daran zu denken, dass auch im luftleeren Raume Stahl gehärtet werden kann.

Verwerthung der Eigenschaft der Härte in der Technik.

Die Härte des Eisens spielt nach zwei Richtungen hin eine Rolle in der Technik.

Von der Härte des Eisens hängt erstens die Bearbeitbarkeit und die Bearbeitungsfähigkeit, zweitens der Abnutzungsgrad ab.

Soll eine Eisenart durch eine andere Eisenart bearbeitet werden, so gehört der Regel nach dazu, dass sie weicher sei, als die letztere. Wenn dies nur als Regel aufgestellt wird, so geschieht es, weil allerdings Ausnahmen vorkommen, zu denen z. B. die Arbeit des Kaltsägens gehört. Hierbei wird durch Reibung einer in sehr schnelle Bewegung versetzten Eisenscheibe von geringer Härte gegen ein kaltes Eisenstück von oft viel grösserer Härte so viel mechanische Arbeit in Wärme umgesetzt, dass das mit der Eisenscheibe in Berührung kommende Eisen geschmolzen wird und ausfliessend einen Trennungsspalt giebt, während jeder Theil der rotirenden Arbeitsscheibe stets zu kurze Zeit mit dem ruhenden Eisenstück in Berührung bleibt, um sich erheblich zu erwärmen.

Eine ähnliche Wirkung in geringerem Grade hat auch die gezahnte Eisensäge, mit der man heisses Eisen schneidet, obwohl hierbei die eigentliche mechanische Arbeit, d. h. das Ausschneiden einzelner Eisentheile, eine hervorragendere Rolle spielt.

Die Verschiedenheit der Härte zweier Eisenstücke ruft man in der überwiegenden Zahl der Fälle durch verschiedene Temperaturen hervor; man bearbeitet daher schmiedbares Eisen im glühenden Zustande mit

---

[1]) Engineering and Mining Journal 1887, p. 315.

irgend einer anderen Eisenart im kalten Zustande ohne Rücksicht auf den Kohlenstoffgehalt.

Der Unterschied der Naturhärte auf Grund der Verschiedenheit des Kohlenstoffgehaltes kommt verhältnissmässig weniger zu technischer Benutzung. Die häufigste Verwendung findet dieser Unterschied durch den Hartguss. Der hier durch plötzliche Abkühlung eines (meistentheils halbirten) Roheisens erzeugte höhere Gehalt an amorphem Kohlenstoff und die damit hervorgerufene hohe Naturhärte ist geeignet, die Hartgussgegenstände vor Abnutzung bei Bearbeitung weicherer Gegenstände zu schützen. In ähnlicher Weise macht man auch bei Verwendung schmiedbaren Eisens werthvollere Theile aus kohlenstoffreicherem Eisen, um sie vor der Abnutzung durch Reibung zu schützen, so z. B. werden Eisenbahnradreifen kohlenstoffreicher als Eisenbahnschienen gemacht, weil letztere als die werthloseren Gegenstände lieber der Abnutzung preisgegeben werden.

Sehr häufig findet die Benutzung einer künstlich durch Ueberführung des Kohlenstoffs in den Zustand der Härtekohle erzeugten Härte statt, welche der Regel nach zwischen Glas- und Naturhärte liegt. Die meisten Werkzeuge zur Bearbeitung von kaltem Eisen bestehen aus gehärtetem und mehr oder weniger angelassenem Stahl.

Gefüge des Eisens.

Das kohlenstoffhaltige Eisen krystallisirt, sobald es aus dem flüssigen oder auch nur teigigen Aggregatzustande erstarrt, stets, zuweilen auch ohne den vollkommen festen Aggregatzustand zu verlassen.

Ausgebildete Krystalle.

Ausgebildete Krystalle lassen sich nur da finden, wo in Hohlräumen genügender Platz zur Ausbildung vorhanden war.

Diese Krystalle zeigen in dem von fremden Elementen annähernd freien Eisen die Form des unvollendeten, regelmässigen Octaëders, d. h. die äussere Form ist zwar dem Octaëder entsprechend, aber die Masse des Krystalles ist nicht ausgefüllt, sondern ersetzt durch Balken, die in der Richtung parallel zu den Octaëderaxen laufen, mithin der Lage der zugehörigen Würfelflächen entsprechen. Solche Balken haben der Regel nach rechtwinkelig zu dem Hauptbalken stehende Seitenbalken, diese oft noch wieder senkrechte Balken dritter Ordnung, so dass das Ganze nur das Gerippe eines Octaëders ist und das Aussehen eines Tannenbaumes oder, wie der Mineraloge sagt, eine gestrickte Form erhält.

Die Skizze Fig. 2 (a. f. S.) zeigt die Anordnung der Axen und Fig. 3 die Umschliessung solcher Axen durch Krystalle, die sich gegenseitig in der Ausbildung gestört haben (nach Howe) [1].

Fig. 4 stellt links einen einzelnen Tannenbaumkrystall und rechts eine Gruppe solcher aus der Sammlung der Königl. Bergakademie in Berlin in natürlicher Grösse nach der photographischen Aufnahme des Verfassers dar, und zwar stammen die Krystalle aus einer gusseisernen Walze.

Derartige Krystalle sind in allen kohlenstoffhaltigen Eisenarten zu finden, welche aus dem flüssigen Aggregatzustande erstarrend Hohlräume einschliessen, obschon sie am häufigsten in grossen Gussstücken vorkommen, in denen sie die Wandungen von Hohlräumen oft ganz bedecken; doch fehlen sie auch keineswegs in den Blasenräumen aller Arten Flusseisen.

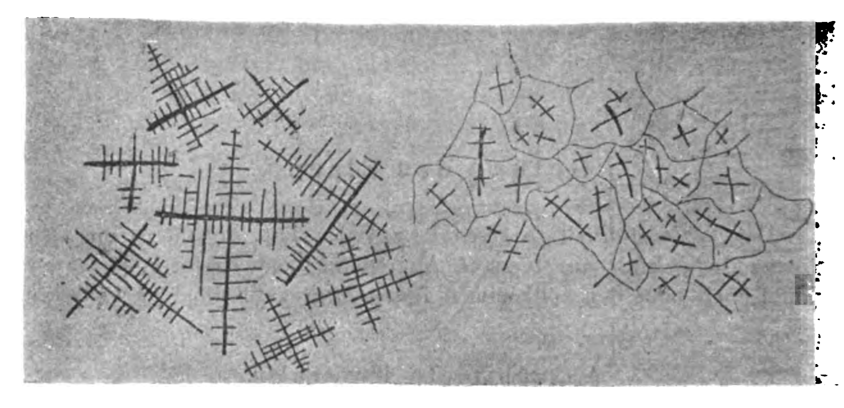
---

[1] Engineering and Mining Journal 46, p. 396.

Eine Anhäufung kleinerer Krystalle schmiedbaren Eisens, welche locker aneinander hängen, stellt Fig. 5 ebenfalls in natürlicher Grösse dar.



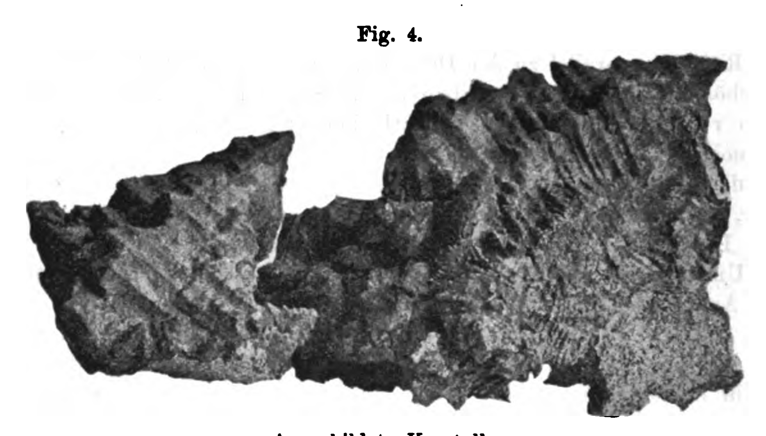
Fig. 2. Fig. 3.



Bildung von Krystallen.

Zuweilen nehmen die voll ausgebildeten Krystalle eine ausserordentliche Grösse an. Sie erscheinen dann durch gegenseitige Behinderung in der freien Ausbildung als Körper, welche meist durch fünfeckige Flächen

Fig. 4.



Ausgebildete Krystalle.

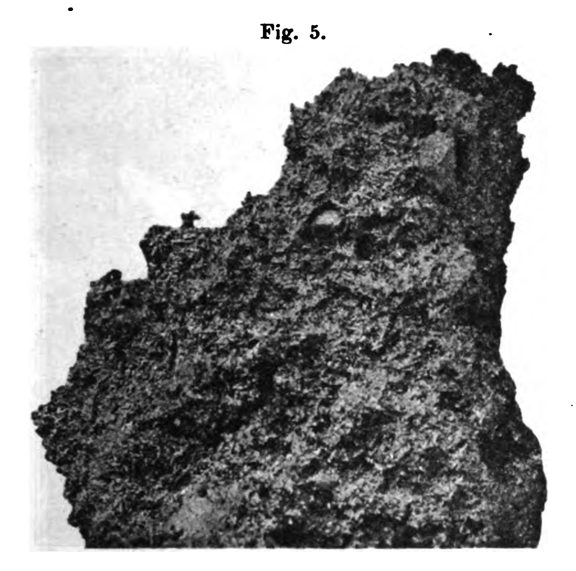
begrenzt sind, und den Pentagondodekaëdern ähneln. Fig. 6 (s. S. 94) zeigt in natürlicher Grösse ein unter Schweissschlacke in Peine bei Ilsede erstarrtes Eisenstück aus der Sammlung der Königl. Bergakademie in Berlin. In anderen Fällen reihen sich die regulären Krystalle säulenförmig aneinander, wie Fig. 7 (s. S. 95) (nach Chernoff) zeigt.

Die Krystalle sind, wie Analyse derselben und mikroskopische Untersuchung ihrer Durchschnitte ergeben, aus verschiedenen Stoffen zusammen-

gesetzt, doch sind sie, obwohl sie auch Grafiteinschlüsse enthalten, stets hämmerbar[1]), nähern sich also, wie schon Tunner[2]) annahm, dem reinen Eisen und mögen in unreinen Roheisenarten, wie Ledebur[3]) glaubt annehmen zu dürfen, oft durch Saigerung reineren Eisens aus unreinerer Grundmasse entstanden sein.

Ausser diesen, dem regulären Systeme angehörigen Krystallen kommen noch andere, welche wahrscheinlich dem rhombischen, vielleicht auch dem rhomboidischen Krystallsysteme angehören, vor und treten in Form von Säulen und Blättern auf. Aber dieselben sind niemals in manganfreiem

Fig. 5.



Krystall schmiedbaren Eisens.

Eisen beobachtet worden und daher dem Einflusse des Mangans zuzuschreiben, bei dem sie besonders behandelt werden sollen.

Diese zweite Art der Krystalle, welche nicht mit der säulenartigen Aneinanderwachsung regulärer Krystalle verwechselt werden darf, tritt sehr häufig mit der ersten Art zusammen auf und die Durchwachsungen beider sind oft kennzeichnend für die Beschaffenheit des Eisens.

Körner.

Sobald die Krystalle an der freien Ausbildung gehindert werden, was in jedem in einer Umgrenzung erstarrenden Eisen überall da zutrifft,

[1]) Dürre, Constitution des Roheisens 1868, S. 64. — [2]) Jahrbuch der Bergakademien zu Leoben und Pribram 10, S. 477. — [3]) Eisenhüttenkunde, S. 220.



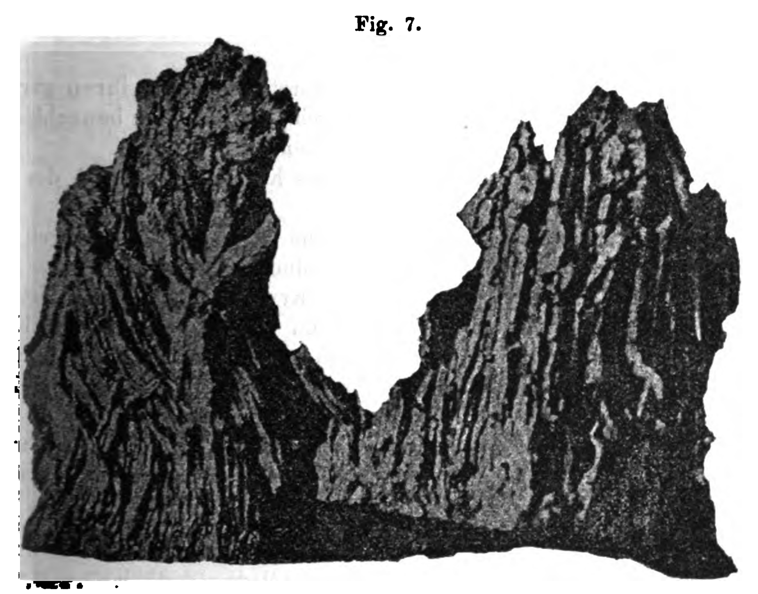
Fig. 6.

wo nicht Hohlräume im Inneren auftreten, entstehen Polyëder, welche, wie in dem vorstehend abgebildeten Falle, oft Pentagondodekaëdern gleichen, doch deren gesetzmässiger Flächenanordnung entbehren.

Derartige krystallähnliche Körper treten besonders bei Eisen auf, welches unter einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Schlacke, erstarrt.

Bei schneller Erstarrung oder unter dem Einflusse von Druck entstehen weniger deutlich umgrenzte Polyëder. Diese setzen im wesentlichen die Masse eines jeden festen Eisenstückes zusammen. Sie werden technisch als Körner bezeichnet. Neben den aus einer flüssigen Eisen-

Fig. 7.



Säulenförmige Eisenkrystalle.

masse auskrystallisirenden Körnern (Krystalleisen) bleibt eine Grundmasse zurück, die aus der erstarrenden Mutterlauge entsteht, und die zwar gewöhnlich nicht krystallisirt erscheint (Homogeneisen), bei genauerer Betrachtung aber doch auch Krystalltheileinschlüsse aufweist, ja sogar ganz krystallinisch auftritt.

Das Korn des Eisens lässt sich auf zwei Weisen erkennen, erstens auf dem Bruche, d. h. auf der durch eine den Zusammenhang des Eisens störende Kraftwirkung entstandenen Trennungsfläche, zweitens auf dem Schliffe, d. h. auf einer Trennungsfläche, welche durch eine den Zusammenhang des Eisens nicht störende Kraft entstanden ist; man nennt das durch die erste Einwirkung entstandene, dem Auge sichtbar werdende Gefüge Gross- oder Grobgefüge, das letztere, nur dem bewaffneten Auge klar erkennbare Gefüge Kleingefüge.

Grossgefüge.

Das Grossgefüge irgend eines Eisens wird sichtbar durch Bruch. Ein Bruch folgt stets den schwächsten Stellen des einer Zerstörungskraft ausgesetzten Eisens. Die einzelnen Körner hängen in der Regel loser aneinander, als der Zusammenhang der sie zusammensetzenden Theile ist. Infolge dessen folgt ein Bruch auch meist der Oberfläche der Körner bis zum grössten Querschnitte der letzteren und lässt den Zusammenhang jedes einzelnen Kornes ungestört.

Die zwischen den Krystallkörnern erstarrte Masse hat ihren geringsten Querschnitt zwischen den grössten Durchmessern zweier benachbarter Körner und wird hier zerstört werden müssen.

Es können je nach der Festigkeit des Krystalleisens und der der Grundmasse drei Fälle eintreten.

1. Der Bruch geht über die Oberfläche der Körner und durch den geringsten Querschnitt der dazwischen befindlichen Grundmasse. Dies muss geschehen, wenn die Festigkeit des Krystalleisens grösser ist als die der Grundmasse. Der Bruch zeigt dann im wesentlichen nur Korn und es kann daraus die irrige Anschauung Osmond's und Werth's Erklärung finden, dass zwischen den Körnern überhaupt kein Bindemittel bestehe. Dieser Fall ist der am häufigsten vorkommende.

2. Der Bruch geht nur durch die Grundmasse oder durch Stoffe, welche diese vertreten; es wird dann weder der Bruch der Körner noch deren Oberfläche sichtbar. Dieser Fall tritt bei schmiedbarem Guss und bei grafitreichem Roheisen ein. Bei letzterem sieht man zuweilen nur Grafit, ohne eine Spur von Eisen.

3. Der Bruch geht theilweise durch die Körner, theilweise durch die Grundmasse. Dieser Fall ist stets an mikroskopischen Schliffen vertreten, selten an Brüchen, die durch Zerreissen oder Biegen hervorgebracht sind. Zu den Ausnahmen letzterer Art gehört zuweilen halbirtes Roheisen. Auch verbrannter Stahl und phosphorreiches schmiedbares Eisen scheinen hierhin zu fallen.

In erster Linie ist das Aussehen des Bruches kohlenstoffhaltigen Eisens abhängig von der Art des Kohlenstoffs:

Grafit ist von geringerer Festigkeit als Eisen. Ihm folgt daher der Bruch hauptsächlich, wo er vorhanden ist. Im Bruche grauen Roheisens ist fast nur der Grafit zu bemerken, welcher jedes Korn überzieht. Die Unebenheit der Oberfläche deutet dann allein die Kornbildung im Inneren an. Der Grafit tritt in Schuppen auf, deren hexagonale Form oft deutlich an den sechseckigen Tafeln zu erkennen ist.

Härtungskohle ist so innig mit dem Eisen vereint, dass der Bruch, wenn sie allein vorhanden ist, nur der Oberfläche der Körner

folgt. Hier fehlt dann die Grundmasse fast ganz und ein Korn stösst so dicht an das andere, dass selbst das Mikroskop wenig mehr von einem Bindemittel erkennen lässt. Indessen wäre ohne dieses der Zusammenhang des Eisens ebenso wenig vorhanden, wie bei neben einander liegenden Sandkörnern. Nicht selten werden auch die Körner so klein, dass sie mit blossem Auge nicht mehr zu erkennen sind; man spricht dann von amorphem Bruche; jedoch lässt sich bei starker Vergrösserung stets wieder die Krystallisation entdecken. Howe nennt deshalb einen solchen Bruch statt amorph, porzellanartig, doch auch dieser Ausdruck ist nicht genügend bezeichnend.

Zwischen diesen beiden äussersten Grenzen liegen alle diejenigen Fälle, in denen der Grafit nicht die ganze Bruchfläche überzieht, sondern der Bruch ausserhalb der Grafitblätter der Kornoberfläche folgt, und diejenigen Fälle, in denen Carbidbildungen das Korn bedingen, welches bald grössere, bald geringere Festigkeit als die Grundmasse zeigt, und bei denen daher der Bruch bald der Kornoberfläche und dem Durchschnitt der Grundmasse, bald dem Korndurchschnitt und der Angrenzung der Grundmasse an das Korn folgt.

Brinell[1]) hat den Einfluss der Erhitzung und Abkühlung auf das Bruchaussehen des Stahls vor und nach dem Härten untersucht und gelangte zu Schlüssen, aus denen zuvörderst hervorgehoben werden muss, dass ein gleich zusammengesetzter Stahl, je nach seiner Behandlung, ein für das unbewaffnete Auge amorphes bis grobkrystallinisches Gefüge haben kann.

1. Stahl verliert sein durch Erhitzung bis zur Weissglut stets erlangtes grobkrystallinisches Gefüge jederzeit mit dem Uebergange von Carbidkohle in Härtungskohle. Ist die Erhitzung eines grobkrystallinischen Stahles gerade bis auf den Punkt getrieben, welcher zur Verwandlung der Carbidkohle in Härtungskohle ausreicht, so verschwindet dieses Gefüge vollständig; es kann daher dann durch plötzliche Abkühlung ein feinkörniges, anscheinend amorphes Gefüge erzielt werden.

2. Ist der Stahl bis zur Weissglut, d. h. über W (vergl. S. 83) erhitzt gewesen, so muss behufs Hervorrufung eines feinkörnigen Gefüges die Abkühlung von W an plötzlich erfolgen.

3. Geht Härtungskohle durch langsame Abkühlung oder durch Erhitzung in Cementkohle über, so wird der Bruch um so grobkrystallinischer, je vollständiger die Umwandlung von statten ging und je grobkrystallinischer vorher der Stahl war.

4. Schnelle Abkühlung fixirt stets den Zustand der Krystallisation, in dem sich der Stahl vor derselben befand.

5. Die Ausbildung der Krystallisation ist ausser von den Wärmegraden auch von der Zeitdauer, während welcher der Stahl einem Wärmegrade ausgesetzt war, abhängig.

[1]) Stahl und Eisen 1881, Nr. 11, S. 611. Vergl. auch S. 83.

Brinell unterscheidet neun Arten einfacher und sieben Arten aus ersteren zusammengesetzter Brüche, wobei zu bemerken ist, dass unter amorph eben sehr feinkörnig verstanden werden muss.

I. Durch Härtekohle bedingt:
1. Glänzend, amorph (*F*).
2. „ feinkörnig (*E*).
3. „ grobkörnig (*D*).

II. Durch Carbidkohle bedingt:
4. Glänzend, feinzackig (*C*).
5. „ zackig (*B*).
6. „ grobzackig (*A*).

III. Durch Härte- und Carbidkohle bedingt:
7. Matt, grau, amorph (*H*).
8. „ blätterig (*G*).
9. „ grobkrystallinisch (*J*).

Die zusammengesetzten Brüche sind Verbindungen von *G* mit *C*, *A* mit *J*, *D* mit *H*, *D* mit *J*, *E* mit *J*, *G* mit *F* und *J* mit *F*.

Brinell hat das Entstehen der verschiedenen Brüche an einer und derselben Stahlstange gezeigt, welche er zuerst ganz auf Weissglut brachte, darauf plötzlich abkühlte, dann wieder anwärmte und in trockenem Kohlenklein langsam abkühlte.

Der Stab war Bessemerflusseisen und hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff . .	= 0,52
Silicium . . .	= 0,13
Phosphor . . .	= 0,026
Schwefel . . .	= kaum Spur
Mangan . . .	= 0,48

Es zeigte sich bei Blauanlaufwärme der Bruch *D*, bei schwachem Leuchten der Bruch *DH*, bei schwacher Rothglut der Bruch *H*, bei voller Rothglut der Bruch *G*, bei schwacher Gelbglut der Bruch *GC*, bei voller Gelbglut der Bruch *C*, bei starker Gelbglut der Bruch *B* und bei Weissglut der Bruch *A*.

Uebrigens giebt Brinell zu, dass die gleichen Veränderungen (also auch wohl die gleichen Brüche), welche durch Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur schnell hervorgerufen werden, langsamer entstehen, wenn die Erhitzung bei niedrigerer Temperatur andauerte.

Der Wechsel der Brüche geht allmählich von statten, aber jedes Gefüge kann durch plötzliche Abkühlung festgehalten werden.

Hiernach ist eine Abhängigkeit zwischen der Art des Kohlenstoffs und dem Aussehen des Bruches unzweifelhaft festgestellt [1]).

[1]) Engineering and Mining Journal 1888. Sept. p. 264.

Die Temperatur, bei welcher aller Carbid- in Härtungskohlenstoff übergegangen ist, wechselt mit dem Kohlenstoffgehalte; sie steigt umgekehrt zur Menge. Nach Coffin[1]) ist zwischen den Grenzen von 1,5 und 0,25 Proc. Kohle kein erheblicher Unterschied wahrzunehmen. Die Temperaturen, bei welchen während des Abkühlens besonders viel Wärme frei wird und die, wie bereits früher (Seite 69) ausgeführt wurde, etwa zwischen 660 und 705° einerseits, zwischen 810 und 900° nach Osmond oder 1000 und 1500° nach Pionchon andrerseits liegen, mögen wohl auch für die Krystallisation, also das Bruchaussehen, maassgebend sein.

Die Krystallgrösse ist von der Art des Kohlenstoffs (*A*, *D*, *J*), von der Zeit der Erhitzung und von der Schnelligkeit der Abkühlung abhängig.

Howe kommt zu folgenden Schlüssen[2]):

„Jeder Temperatur entspricht eine Maximalgrösse des Korns, welche mit der Zusammensetzung des Metalls und dem Querschnitte wechselt. Die Krystallentwickelung erfordert Zeit.“

Brinell glaubt festgestellt zu haben, dass nach dem Uebergange des Härtungs- in Carbidkohlenstoff, gleichgültig ob bei steigender oder fallender Temperatur, die Krystallisation ganz plötzlich eintritt, wogegen Coffin und Howe dafür eine Bestätigung nicht fanden.

„Bei Stücken von geringem Querschnitt“, sagt Brinell, „hängt der Bruch wesentlich von der höchsten Temperatur, zu welcher das Stück erhitzt worden war, ab, vorausgesetzt, dass nachher keine Schmelzung oder Bearbeitung stattfand oder die Temperatur *W* nicht erreicht wurde. In diesen letzten Fällen wächst die Grobheit des ursprünglichen Bruches mit der Langsamkeit der Abkühlung.“

Coffin nimmt nach seinen Versuchen an, dass, wenn die höchste Korngrösse für eine bestimmte Temperatur erreicht sei, eine andauernde Erhitzung auch ohne Temperatursteigerung nur eine Lockerung des Zusammenhanges zwischen den einzelnen Krystallen hervorrufe. Howe legt dies dahin aus, dass der Zusammenhang der einzelnen Krystalltheile sich lockere und der Bruch daher durch, statt um die Krystalle erfolge. Dies meint Coffin indessen keinesfalls. Er beschreibt einfach die Erscheinungen, welche der verbrannte Stahl zeigt.

Bei grossen Massen haben die Krystalle das Bestreben nach grösserer Ausdehnung, als in Stücken von geringerem Querschnitt. Der Durchmesser der Krystalle (nicht im Blasenraume, sondern in der Masse selbst) erreicht nach Bessemer in langsam abgekühlten Flusseisenblöcken 6,4, nach Chernoff in einer geschmiedeten Welle, nach Percy in lange erhitztem Puddeleisen und nach Thurston in einer lange gebrauchten Brechstange 12,7 mm Durchmesser[3]).

Metcalf führt Beispiele an, nach denen bei plötzlicher Abkühlung die Körner an der Aussenseite des Blockes grob, im Inneren dagegen

---

[1]) Transact. of Amer. Soc. of Civ. Engineer. 15, p. 236 (1887). — [2]) The Engineering and Mining Journal 1888. Oct. p. 286 u. f — [3]) A. dems. Orte.

schuppig, fast feinkörnig waren, feinkörniger, als bei langsamer Abkühlung.

Hiernach ist die Ansicht Metcalf's gerechtfertigt, dass zwar die Korngrösse in erster Linie von der Maximaltemperatur der Erhitzung abhänge, in zweiter Linie aber von der Schnelligkeit der Abkühlung.

Die Ansicht Metcalf's, welche mit der meinigen [1]) übereinstimmt, entbehrt nach Howe der ausreichenden Beweise. Ich glaube aber diese Beweise in den groben Krystallen zu finden, welche ein jedes langsam unter Schlacke abgekühlte Eisen zeigt.

Ein solches in der Sammlung der Königl. Bergakademie zu Berlin enthaltene Stück hat 2,5 mm grosse, von fünfeckigen Flächen begrenzte Krystalle [2]). Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass die bei ungemein langsamer Abkühlung eintretenden Erscheinungen bei schnellerer Abkühlung ganz ausgeschlossen sein sollten. Auch die Ausscheidung der Krystalle in langer Erhitzung ausgesetzten Eisenstücken ist auf keinen anderen Grund zurückzuführen. Die hier oft eintretende Oxydation an der Oberfläche der Krystalle entsteht erst nach der Bildung und Lockerung der letzteren.

Obwohl nun nach allen Versuchen von Brinell, Metcalf, Chernoff und Howe ausser Zweifel steht, dass nach Erreichung der Temperatur W, d. h. nach dem Uebergange des Carbid- in Härtungskohlenstoff, der Bruch schnell vom körnigen in den nahezu amorphen übergeht, der durch Härtung bewahrt werden kann, so ist doch auch aus denselben Versuchen, mit Ausnahme derer von Chernoff, ersichtlich, dass die Krystallisation in erster Linie von der Umwandlung des Härtekohlenstoffs in Carbidkohlenstoff abhängig ist, gleichzeitig allerdings auch mit der Ueberhitzung über W steigt.

Hiernach darf man als Schlussergebniss feststellen: Je langsamer eine Temperatur über W auf W abgekühlt wird und je langsamer nachher der Uebergang des Kohlenstoffs aus Härtungs- in Carbidkohle stattfindet, um so gröber wird das Korn. Hiergegen spricht keiner der Versuche und dafür sprechen alle praktischen Erfahrungen mit der Grobkörnigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Krystallisation verbrannten Stahls.

Stahl, welcher lange Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist, welche W nicht erreicht, welcher also hauptsächlich nur Carbidkohle enthält, wird verbrannt.

Man unterscheidet [3]) überhitzten Stahl, welcher, ohne eine nachweislich chemische Aenderung erlitten zu haben, zwar zu hoch, aber

[1]) Journal of Iron and Steel Institute 1885, I, p. 190. — [2]) Vergl. S. 94, wo es abgebildet ist. — [3]) Reiser, Das Härten des Stahls.



nicht bis zum Funkensprühen erhitzt wurde, von verbranntem Stahl, welcher unter Luftzutritt, also unter chemischer Veränderung zu hoch, und zwar bis zum Funkensprühen erhitzt wurde, und von abgestandenem Stahl, welcher bei normaler Schmiedetemperatur unter Luftzutritt zu lange oder zu oft erhitzt wurde.

In allen Fällen tritt eine grobkrystallinische Textur auf, deren Ursachen theils auf chemische Veränderungen selbst, theils aber auch unter Ausschluss der chemischen Veränderung auf die bei andauerndem Glühen, selbst bei mässiger Temperatur, eintretenden Aenderungen im inneren Gefüge zurückzuführen sind.

Erhitzung auf die Temperatur *W* und nachträgliche Härtung, ebenso wie mechanische Bearbeitung zerstören wieder das grobe Korn, und deshalb wird der überhitzte Stahl behufs seiner Wiederherstellung stets so behandelt, so lange keine chemische Veränderung eingetreten war.

An Stelle einer regelrechten Härtung in kaltem Wasser wird indessen auch ein wiederholtes Erhitzen bis zur Rothglut und Ablöschen in kochendem Wasser empfohlen.

Während aus den vorhergehenden Erörterungen die nützliche Wirkung der Erhitzung und Härtung oder der mechanischen Bearbeitung klar hervorgeht, bleibt diejenige der zuletzt genannten Methode unerklärlich.

Die Erhitzung würde nach den Versuchen Brinell's etwa der bis *V* (dunkle Rothglut) entsprechen, die Abkühlung durch das kochende Wasser verlangsamt sein. Eine Aenderung der Kohlenstoffart ist daher kaum anzunehmen und die Wirksamkeit dieser Behandlung kann nur auf eine mechanische Zerstörung der Krystallisation zurückgeführt werden.

Tempern von Flusswaaren.

Beim Tempern der Flusswaaren, um die Spannungen zu zerstören, welche durch ungleich schnelle Abkühlung verschiedener Theile entstanden waren, ist es nothwendig, nicht weit über die Temperatur *W* hinaus zu erhitzen, da dann die Krystallisationsneigung in steigendem Maasse hervortritt, und ferner anfangs von *W* auf *V* schnell abzukühlen, um ebenfalls der Krystallisation entgegen zu treten. Nachher ist die Krystallisationsfähigkeit anscheinend nicht mehr bedenklich, auch wenn die Abkühlung zur Vermeidung erneuter Spannungen langsamer von statten geht [1]).

Von Chernoff wird daher empfohlen, wenig über *W* zu erhitzen, dann auf *W* schnell und hierauf langsam abzukühlen, von Coffin richtiger, wenig über *W* zu erhitzen, dann aber auf *V* schnell abzukühlen und nachher, wie vorher, langsam fortzufahren.

---

[1]) Vergl. Howe, Engineering and Mining Journ. 1888. Oct. p. 352.

Das Aussehen der verschiedenen Kornarten.

Die verschiedenen Kornarten sind in den nachfolgenden Beispielen von Roheisen und schmiedbarem Eisen erläutert.

Die sämmtlichen Brüche sind in $^1/_2$ natürlicher Grösse durch Photographie aufgenommen und im allgemeinen vom gröberen zum feineren Bruche angeordnet. Der Uebersichtlichkeit wegen sind indessen auch gleichzeitig solche Brüche mit abgebildet, deren Erscheinung durch andere Elemente beeinflusst wurde. Dies ist jedesmal besonders bemerkt.

I. Roheisen.

Das Roheisen zeigt ein vielfach von fremden Elementen, namentlich vom Grafit- und vom Mangangehalt abhängiges Gefüge. Das reine Kohlenstoffeisenkorn kommt daher selten zur Anschauung.

A. Graues Roheisen.

Je siliciumhaltiger ein Roheisen ist, um so mehr Einfluss auf die Erscheinung des Kornes zeigen die Grafitblätter, welche oft die ganze Bruchfläche überziehen.

Fig. 8.



Schwarzes Roheisen.

Fig. 8 ist der Bruch eines sehr grobkörnigen, schwarzen Roheisens. Die infolge hohen Siliciumgehaltes ausgeschiedenen grossen Grafitblätter geben die Kennzeichen des Bruches.

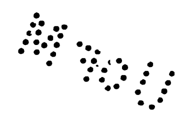
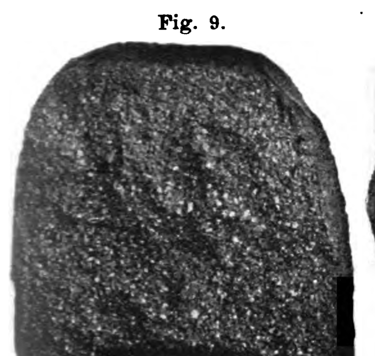


Fig. 9 ist der Bruch eines grobkörnigen, grauen Roheisens. Der Einfluss des Siliciums und daher des Grafits ist noch sehr deutlich.

Fig. 9.



Grobkörniges Roheisen.

Fig. 10.



Mittelkörniges Roheisen.

Fig. 10, 11 und 12. In diesen drei mittelkörnigen grauen Roheisenarten nimmt der Einfluss des Siliciums und daher des Grafits stufenweise ab. Das Korn wird immer feiner.

Fig. 11.

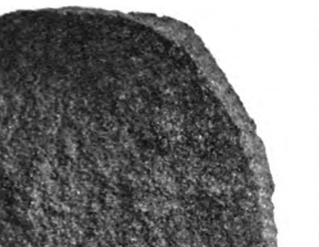
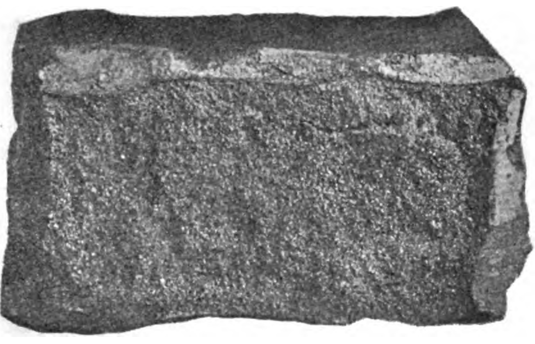


Fig. 12.



Mittelkörniges Roheisen.

Fig. 13 stellt ein sehr feinkörniges graues (lichtgraues) Roheisen dar.

Fig. 13.



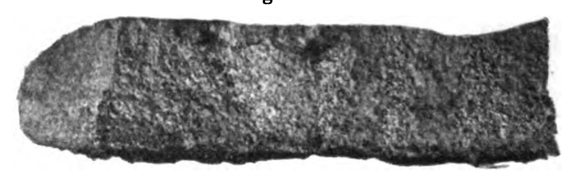
Feinkörniges Roheisen.

B. Halbirtes Roheisen.

Die graue Masse erscheint stets in der weissen ausgeschieden. Letztere umzieht daher bei geringerer Menge (schwach halbirtes Roheisen) die erstere netzförmig, während bei grösserer Menge (stark halbirtes Roheisen) die graue Masse kreisförmig ausgeschieden ist.

Fig. 14 zeigt ein schwach halbirtes Roheisen, bei welchem diese weisse Grundmasse nur ein Netzwerk bildet.

Fig. 14.



Schwach halbirtes Roheisen.

In Fig. 15 ist dieses Netzwerk schon viel breiter, aber dennoch gegen die graue Masse zurücktretend.

Fig. 15.



Schwach halbirtes Roheisen.

In Fig. 16, welche bereits zu den mittelhalbirten Roheisensorten gehört, ist die graue Masse bereits in Kugelform vertreten und

Fig. 16.



Mittelhalbirtes Roheisen.

erscheint daher auf dem Bruche in Kreisgestalt. Nur an der unteren Seite waltet noch das weisse Netzwerk vor.

Die beiden Fig. 17 und 18 zeigen das völlige Zurücktreten der grauen Masse, welche auf der einen Seite in dichten, geschlossenen

Kreisen auftritt, dann immer spärlicher zerstreut erscheint und an der entgegengesetzten Seite ganz verschwindet.

Fig. 17.



Stark halbirtes Roheisen.

Fig. 18.



Stark halbirtes Roheisen.

C. Weisses Roheisen.

Das Grossgefüge des weissen Eisens ist meist durch einen Mangangehalt beeinflusst und dem entsprechend nur in den manganärmeren

Fig. 19.



Weisskorn.

Fig. 20.



Weisskorn.

Arten dem regulären Krystallsysteme des einfachen Kornes entsprechend. Bei steigendem Mangangehalt macht sich eine säulenförmige Aneinanderreihung regulärer Krystallkörner bemerkbar (strahliges Gefüge), welche bei weiter steigendem Mangangehalte durch Blätter, dann durch grosse Flächen, bei noch höherem Mangangehalte durch Säulen ersetzt wird.

Fig. 19 (a. v. S.) ist ein weisses Roheisen ohne jedes strahlige Gefüge, Weisskorn; Fig. 20 ein eben solches, aber noch mit Andeutungen von Halbirtheit in einem mittleren Streifen.

Fig. 21.



Weissstrahl.

Fig. 21 zeigt den Beginn der Strahligkeit, Weissstrahl, mit überall zerstreuten einzelnen Grafitblättchen.

Fig. 22.



Blättriger Weissstrahl.

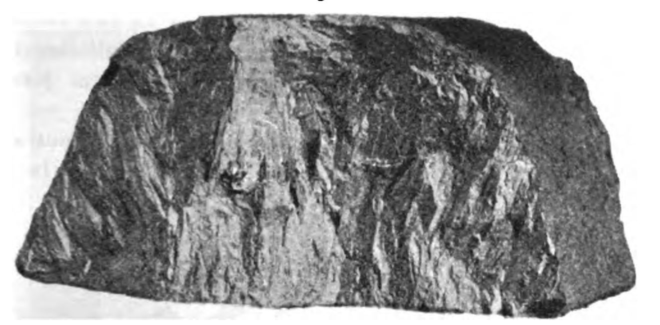
Fig. 23.



Blättriger Weissstrahl.

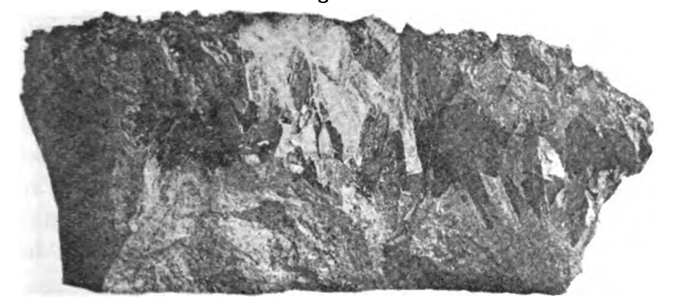
In Fig. 22 beginnen bereits einzelne Blätterbildungen, obschon der untere Saum noch halbirt ist, und noch deutlicher zeigt sich diese Erscheinung in Fig. 23.

Fig. 24.



Spiegelbildung.

Fig. 25.



Kleinspiegel.

Fig. 26.



Grossspiegel.

Fig. 27.



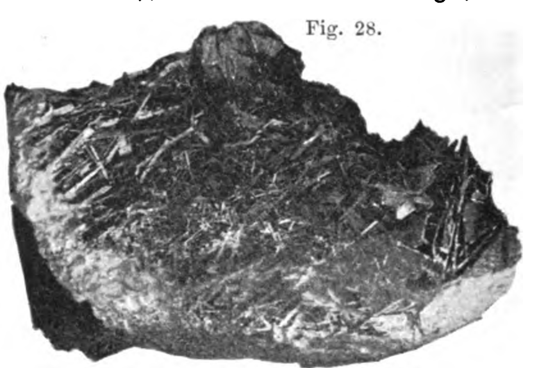
Grossspiegel.

Mit Fig. 24 (a. v. S.) beginnt die Darstellung von der Bildung grosser, glatter (spiegelnder) Flächen, Spiegeleisen.

In Fig. 25 (a. v. S.) ist diese Bildung noch deutlicher (Kleinspiegel) und in den Fig. 26 und 27 (a. v. S.) in vollem Maasse entwickelt (Grossspiegel).

In Fig. 28 endlich, der Abbildung eines Ferromangans aus dem Hochofen (in Oberhausen), treten theils blattartige, theils säulen-

Fig. 28.



Ferromangan.

förmige (nadelartige) Krystalle auf, die indessen zum grössten Theil einem Hohlraume angehören, während der gelbweisse Bruch der dichten Masse körnig erscheint.

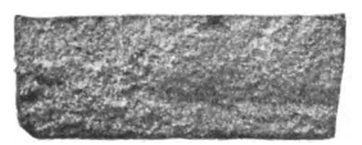
II. Schmiedbares Eisen.

Im schmiedbaren Eisen, als dem reineren Eisen, ist das Gefüge der Regel nach weniger von fremden Elementen beeinflusst als beim Roheisen, dagegen kommen andere mechanische Einmengungen, beim Schweisseisen Schlacke, beim Flusseisen Gasblasen, in erheblicherem Maasse zur Geltung.

A. Schweisseisen.

Das gröbste Korn eines an sich gesunden Eisens ist in dem allerdings der Regel nach durch Phosphorgehalt beeinflussten Puddeleisen zu erkennen.

Fig. 29.



Grobkorn.

Fig. 30.



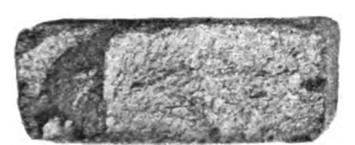
Feinkorn.

Fig. 29 zeigt ein solches Grobkorn.

Fig. 30 und 31 stellen diejenigen Erscheinungen des Gefüges dar, welche man nahe der Grenze des Kohlenstoffs von 0,6 Proc. wahrnimmt.

In Fig. 30 ist der Bruch eines sogenannten Feinkorneisens, in Fig. 31 der eines Puddelstahls abgebildet. Die Uebergänge sind so allmählich, dass bestimmte Grenzen nicht zu ziehen sind und daher auch

Fig. 31.



Puddelstahl.

Fig. 32.



Feinkorn.

die beiden Arten Eisen auf den verschiedenen Hüttenwerken oft mit einander vertauscht oder beide mit gleichem Namen belegt werden. Der Bruch des Sechskanteisens, Fig. 32, steht etwa in der Mitte.

Durch den Cementationsprocess, einen Kohlungsprocess ohne Schmelzhitze, lockert sich das Gefüge des Schmiedeisens auf, und es tritt ein gröberes Korn an Stelle des feineren, wie die Figuren 33 bis 52 zeigen.

Fig. 33.



Fig. 34.

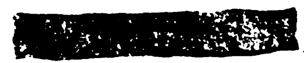


Fig. 35.

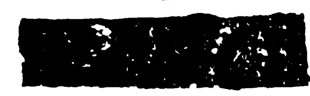


Fig. 37.



Fig. 36.

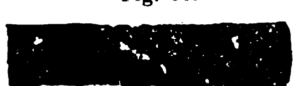


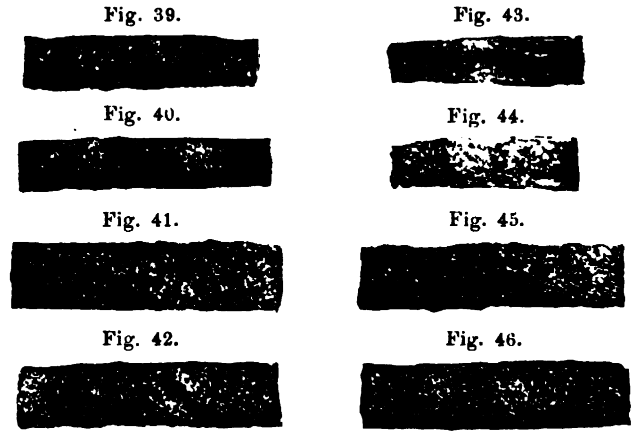
Fig. 38.



Einfluss des Cementirens.

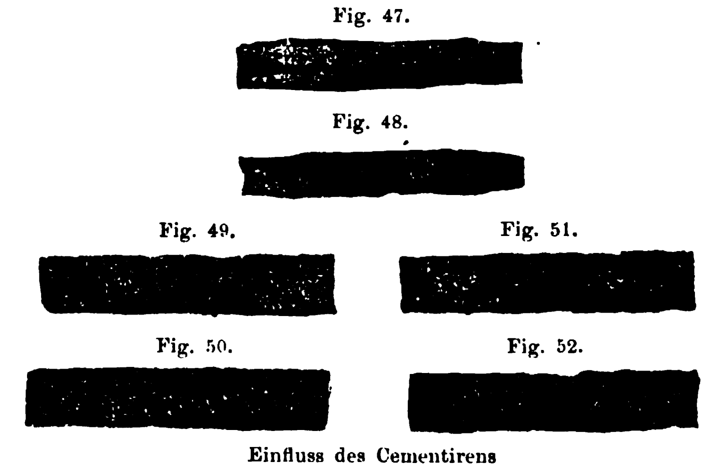
Aus dem Bruche des Eisens Fig. 33 und 34 ist der Bruch der Figuren 35 bis 38 geworden, während das Eisen $1^1/_4$ Proc. Kohlenstoff aufgenommen hat.

Ebenso ist aus dem Bruche des Eisens Fig. 39 und 40 der Bruch Fig. 41 und 42, aus Fig. 43 und 44 derjenige Fig. 45 und 46 geworden, während das Eisen 1 Proc. Kohlenstoff aufgenommen hatte.



Einfluss des Cementirens.

Endlich sind aus dem Bruche Fig. 47 und 48 die Brüche Fig. 49 bis 52 geworden, während nur $^3/_4$ Proc. Kohlenstoff Aufnahme fanden.



Einfluss des Cementirens

B. Flusseisen.

Klarer und deutlicher tritt die Art des Gefüges in allen möglichen Schattirungen der Korngrösse im Flusseisen, namentlich aber im Tiegelflusseisen oder dem Gussstahl, hervor, wenn das Product härtbar ist.

Das Korn einer gewöhnlichen, nicht härtbaren Eisenbahnschiene (Bessemerflusseisen) ist in Fig. 53 abgebildet (auch hier sind alle Abbildungen 1/2 natürlicher Grösse).

Fig. 53.



Flusseisen - Schiene.

Fig. 54.



Fig. 55.



Rohe Gussstahlblöcke mit 1 1/4 Proc.

Fig. 56.



Fig. 57.



Rohe Gussstahlblöcke mit 1 Proc.

Die Zunahme der Korngrösse bei sonst ganz gleich behandeltem Flusseisen mit dem Sinken des Kohlenstoffgehalts geht aus den folgenden 6 Figuren hervor.

Fig. 54 und 55 (a. v. S.) sind rohe Gussstahlblöcke mit $1^1/_4$ Proc., Fig. 56 und 57 (a. v. S.) solche mit 1 Proc. und Fig. 58 und 59 solche mit

Fig. 58.



Fig. 59.



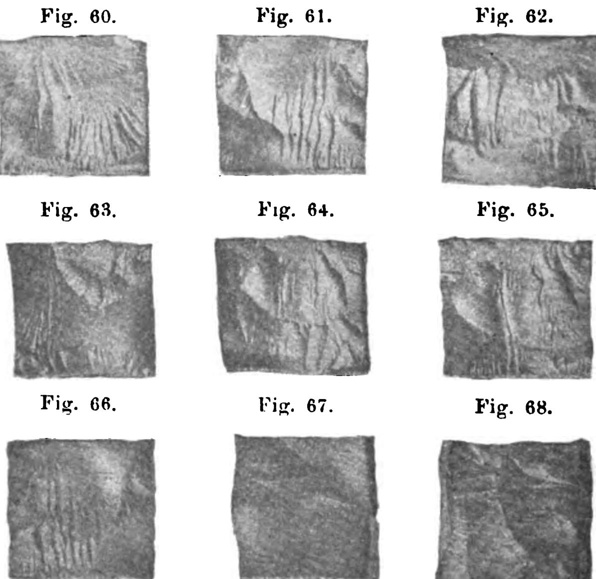
Rohe Gussstahlblöcke mit $^3/_4$ Proc.

$^3/_4$ Proc. Kohlenstoff. Die in den Figuren 56 und 57 besonders deutlich hervortretende strahlige Anordnung des Gefüges, senkrecht zur Ab-

Fig. 60. Fig. 61. Fig. 62.

Fig. 63. Fig. 64. Fig. 65.

Fig. 66. Fig. 67. Fig. 68.



Ausgeschmiedete Stangen mit $1^1/_4$ Proc.

kühlungsfläche, ist keine säulenförmige Krystallisation, sondern lediglich eine säulenförmige Aneinanderreihung regulärer Krystalle.

Die Bearbeitung (Auswalzen und Ausschmieden) verkleinert das Korn, aber jedesmal entsprechend dem Kohlenstoffgehalte, wie die Fig. 60 bis 68 zeigen.

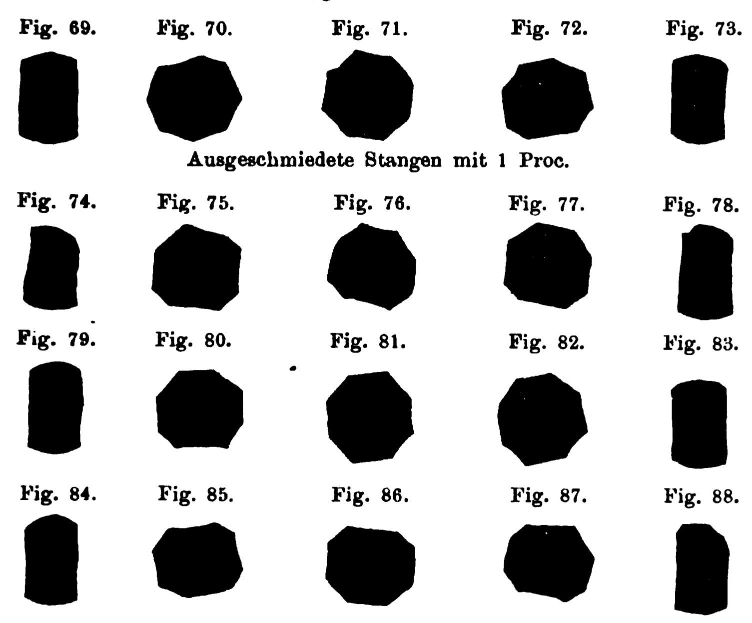


Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72. Fig. 73.

Ausgeschmiedete Stangen mit 1 Proc.

Fig. 74. Fig. 75. Fig. 76. Fig. 77. Fig. 78.

Fig. 79. Fig. 80. Fig. 81. Fig. 82. Fig. 83.

Fig. 84. Fig. 85. Fig. 86. Fig. 87. Fig. 88.

Ausgeschmiedete Stangen mit $1^1/_4$ Proc. Kohlenstoff.

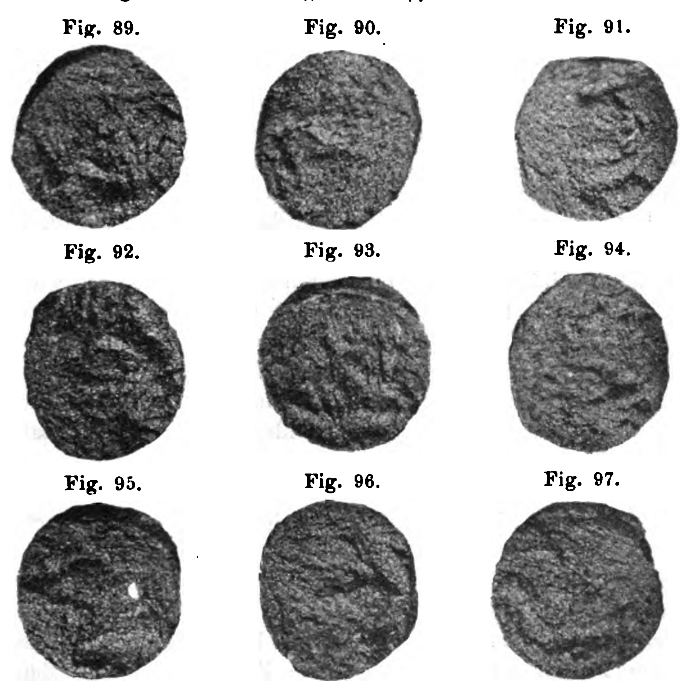


Fig. 89. Fig. 90. Fig. 91.

Fig. 92. Fig. 93. Fig. 94.

Fig. 95. Fig. 96. Fig. 97.

Ausgeschmiedete Stangen mit $^3/_4$ Proc. Kohlenstoff.

Fig. 60 bis 68 (a. S. 112) sind aus den Blöcken Fig. 54 und 55 ausgeschmiedete Stangen mit $1^1/_4$ Proc. Kohlenstoffgehalt, für Bohrmeissel bestimmt.

Fig. 69 bis 88 (a. v. S.) sind aus den Blöcken Fig. 56 und 57 hergestellt, enthalten 1 Proc. Kohlenstoff und sind für Metallmeissel bestimmt.

Fig. 89 bis 97 (a. v. S.) sind aus den Blöcken Fig. 58 und 59 ausgeschmiedet, enthalten $^3/_4$ Proc. Kohlenstoff und sind für Hämmer bestimmt.

Alle diese Brüche (Fig. 54 bis 97) entstammen einem aus schwedischem Cementstahle hergestellten Tiegelflusseisen (Gussstahl).

Schuppe und Sehne.

Schon beim Erstarren des kohlenstoffhaltigen Eisens aus dem flüssigen Zustande bilden sich durch einseitigen Druck die Körner zu Schuppen, durch zweiseitigen Druck zu Sehnen aus; das gleiche Gefüge kommt aber zur vollständigen Ausbildung erst durch Bearbeitung im heissen Zustande beim schmiedbaren Eisen.

Ohne äussere Bearbeitung, lediglich durch den Einfluss der ungleichförmigen Erstarrung bilden sich Schuppen im grafitreichen Roheisen (vgl. Fig. 8, S. 102). Die Grafitblätter, welche tafelartig krystallisiren, ordnen sich nicht selten in annähernd parallelen Richtungen senkrecht zur Abkühlungsfläche an, zwingen dadurch die Körner in ebenfalls paralleler Richtung sich anzuordnen und verhindern ihre gleichmässige Ausdehnung nach der Höhenabmessung. Eine solche schuppige Ausbildung ist daher oft an grauem Roheisen wahrzunehmen.

Ebenso bilden sich säulenförmige Krystalle beim schnellen Abkühlen nicht nur von weissem Roheisen, sondern auch von Flusseisen, namentlich kohlenstoffreichem, von einer äusseren Erstarrungskruste aus. Die Säulen stehen dann auf der Abkühlungsfläche senkrecht (vgl. Fig. 18, S. 105, Fig. 22, S. 106 und Fig. 56 und 57, S. 111).

Die Säulenbildung dringt oft durch die ganze Masse, wie Fig. 7, S. 95 zeigt. Howe führt einige Beispiele an, aus denen sich die Art dieser Säulen als Anhäufung regulärer Krystalle im getrennten Zustande erweisen lässt. In anderen Fällen, namentlich bei grösseren Abmessungen der erstarrten Eisenstücke, dringen die säulenförmigen Absonderungen nur bis zu einer gewissen Tiefe ein und bilden eine strahlig-krystallinische Kruste.

In allen diesen Fällen zeigt eine genauere Untersuchung der Säulen, dass dieselben keine einzelnen Krystalle sind, sondern säulenartige Anhäufungen an einander gereihter Körner.

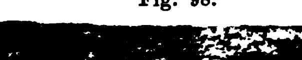
Diese Bildungen sind daher mit schuppig und säulenartig abgesonderten krystallinischen Gesteinen, z. B. Granit und Dolerit, zu vergleichen. Beim Granit spielt der Glimmer dieselbe Rolle, wie im Roheisen der Grafit, im Dolerit ist es lediglich die Zusammenziehung durch die Abkühlung, welche, wie beim Flusseisen, die säulenförmige Absonderung

hervorruft. In den beiden letzteren Fällen ist die Form der Säulen der Regel nach unregelmässig fünfkantig.

Kleine Unterschiede in den Abkühlungsverhältnissen beeinflussen nicht unerheblich bald die Dicke der Schuppen und Säulen, bald deren Richtung, so dass oft ein wirres Gemenge der einzelnen Individuen hervorgerufen wird.

Bei der Einwirkung äusserer mechanischer Bearbeitung, von der in nennenswerthem Maasse selbstverständlich nur beim schmiedbaren Eisen die Rede sein kann, sollte man von vornherein annehmen, dass jedes einzelne Korn sich durch einseitigen Druck zu einer Schuppe, durch zweiseitigen Druck zu einer Säule (Sehne) umwandeln lassen sollte. Aber auch hier wird nichts anderes durch die Bearbeitung erreicht, als durch die Einflüsse bei der Abkühlung, d. h. es werden die einzelnen Körner in Gruppen von schuppen- oder säulenförmiger Gestalt an einander gereiht. Dies findet um so leichter und vollständiger statt, je mehr Beweglichkeit eine jede solcher Gruppen besitzt, und diese Beweglichkeit wird ganz besonders durch eingemengte, leicht schmelzige Schlacke bedingt.

Fig. 98.





Schuppiges Gefüge.

Die Erscheinung lässt sich daher am besten bei stark schlackenhaltigen Eisenarten verfolgen, zu denen die aus Puddelluppen nach dem Zängen unter dem Dampfhammer in derselben Hitze ausgewalzten Rohschienen gehören. Die Flachstäbe, welche den Druck im wesentlichen nur einseitig empfangen haben, d. h. als Druck und Gegendruck von den beiden flachen Seiten, zeigen ein schuppiges Gefüge. Breite Eisenpartien von geringer Höhe liegen, durch Schlackentheile von den benachbarten Theilen getrennt, neben einander.

Fig. 98 stellt den schuppigen Bruch einer Rohschiene dar, und Fig. 99 (a. f. S.) den Bruch eines ausgewalzten Flacheisens.

Jede Schuppe besteht aus einer Menge neben einander liegender Fasern, welche anscheinend eng zusammenhängen. Die Schlacke hat dieselbe Form und umgiebt die Schuppe nach allen Richtungen, besonders auf den Flachseiten, wie ein Mantel[1]). Auch nach der Breite und Länge ist die Schuppe abgegrenzt und ohne unmittelbaren Zusammenhang mit den Nachbaren, wie dies Fig. 99 zeigt.

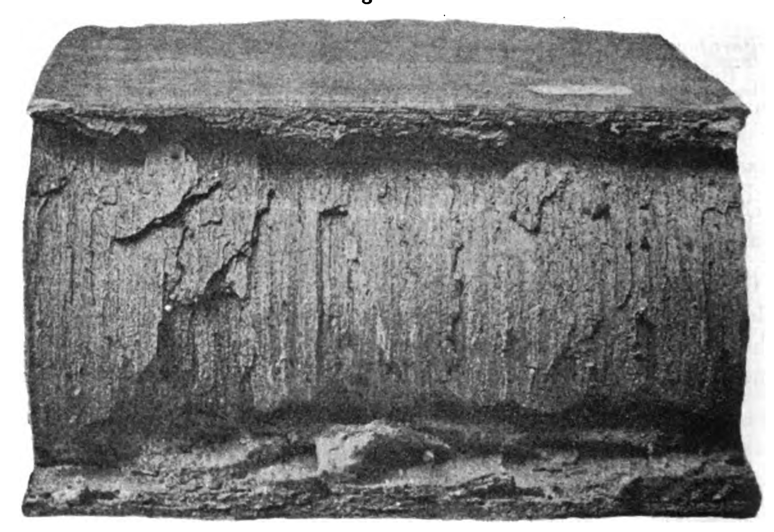
Ganz ähnlich verhält sich ein gehämmertes Blech, dessen einzelne Theile sich auch in Schuppen, die mit ihren Flachseiten parallel zu den beiden grossen Flächen des Blechs liegen, auflösen lassen.

---

[1]) Ganz richtig *pod* übersetzt, vergl. Howe, Engineering and Mining Journ. 1888. Sept. p. 177.

Sobald eine Rohschiene oder ein aus Rohschienen zusammengeschweisstes Packet unter zweiseitigem Drucke (Druck und Gegendruck von vier Seiten oder in zwei Axen) weiter ausgehämmert oder ausgewalzt wird,

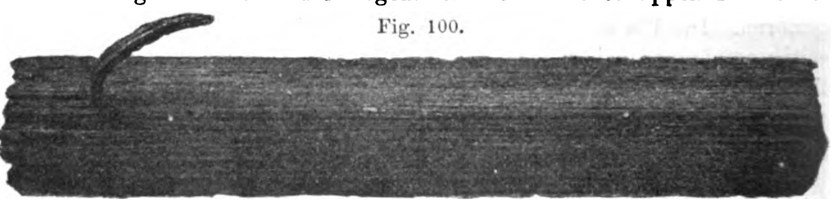
Fig. 99.



Schuppiges Gefüge.

so strecken sich die Schuppen zu Sehnen aus, welche ebenso, wenigstens bei der Besichtigung mit dem blossen Auge, ohne weiteren Zusammenhang neben einander liegen. Die Schlackenschuppen sind hier

Fig. 100.



Sehne.

ebenfalls zu Strähnen ausgewalzt, welche an einem Durchschnitte als Streifen [1]) zum Vorschein kommen.

Aetzt man ein Sehneisen mit Säuren an, so löst sich die Schlacke und die Eisensehnen liegen bündelartig neben einander, wie Fig. 100 zeigt. Wird ein Sehneisen langsam zerrissen, so treten ebenfalls die Sehnen, welche beim Bruche von ihren Längsseiten sichtbar werden, getrennt auf. Wird der Querschnitt eines Sehneisens angeätzt, so zeigen sich die Sehnenenden locker neben einander, wie die Enden eines aufgelösten Hanfseiles.

---

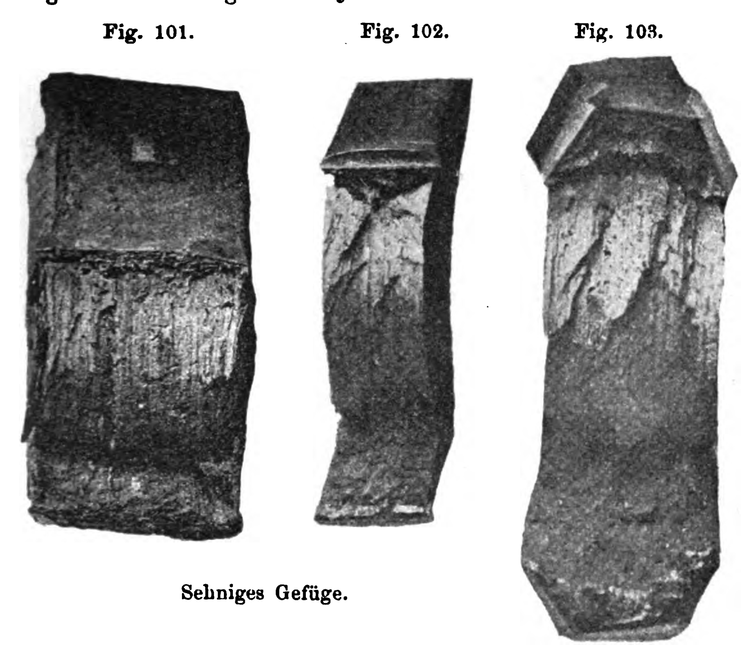
[1]) *Rod*, vergl. Howe, a. gl. O.

Unzweifelhaft erscheint ein so geätztes Sehneisenstück überhaupt wie ein Hanfseil. Die einzelnen Fasern werden anscheinend nur durch Reibung an einander gehalten, was hakenförmige Aufbiegungen der einzelnen Sehnentheile (wie bei einem Faserstoffe) begünstigen.

Dass noch ein weiteres Bindemittel in Form von eingelagerten Krystallen hinzutritt, kann nur bei Betrachtung des Kleingefüges erkannt werden.

Je kohlenstoffärmer das Eisen ist, um so leichter schweissen die kleinen, jede Schuppe oder Sehne bildenden Körner zusammen, und um so länger werden bei gleichem Querschnitte die einzelnen Sehnen.

Fig. 101. Fig. 102. Fig. 103.



Sehniges Gefüge.

Die Fig. 101 bis 103 zeigen die Erscheinungen der Sehnenbildung, und zwar sowohl die Ansichten der Sehne von den Längsseiten, als auch ihre Querbrüche.

Fig. 101 und 102 sind Brüche von Flachstäben, welche quer zur letzten Walzrichtung hergestellt sind. Oben und unten sieht man die kurz abgerissenen Sehnen.

Die gleiche Erscheinung zeigt das Sechskanteisen, Fig. 103.

Sehr klar treten die einzelnen Sehnen und Sehnenbündel in den beiden Brüchen eines Rundeisens in Fig. 104 und 105 (a. f. S.) hervor.

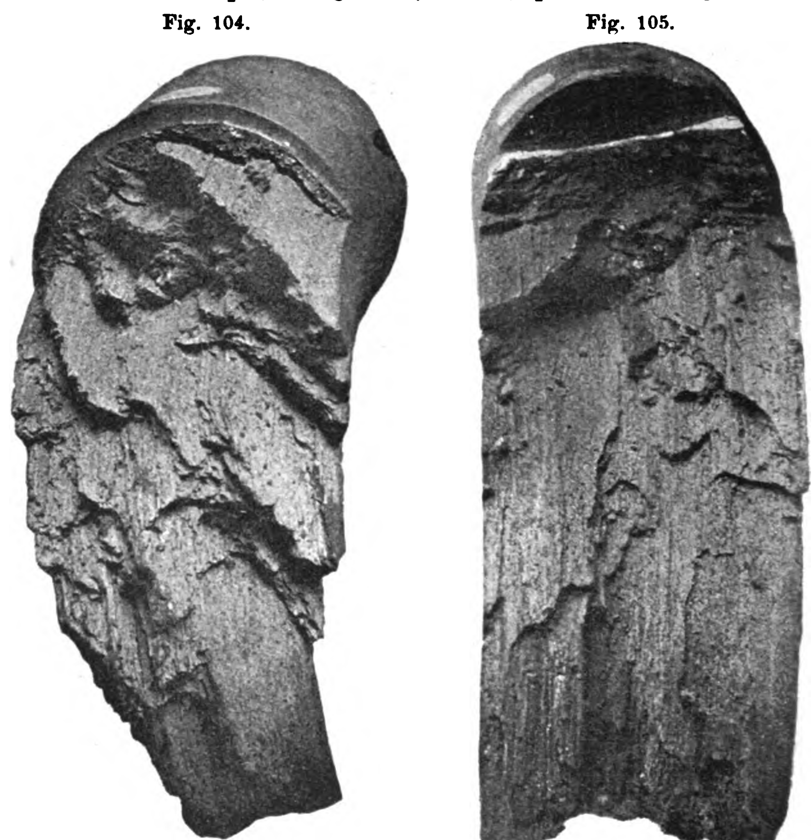
Dass die Erscheinung der Sehnen sich gleich bleibt, in welcher rechtwinklig zur Walzaxe gelegenen Richtung man auch den Bruch hervorrufe, beweisen die beiden folgenden Brüche, Fig. 106 und 107 (a. S. 119) eines Winkeleisens.

Aber nicht sowohl die Sehnen, sondern auch die Brüche (Kurzbrüche) derselben bleiben sich gleich, in welcher Richtung man auch senkrecht zur Walzaxe den Bruch erzeugen möge.

Das zeigen die drei folgenden Abbildungen, Fig. 108 bis 110, desselben Eisenstückes.

In Fig. 108 (a. S. 120) ist eine Eisenbahnschiene aus sehnigem Schweisseisen, vom Kopfe nach dem Fusse, in Fig. 109 (a. S. 120) vom Fusse nach dem Kopfe, in Fig. 110 (a. S. 121) quer zur Höhe gebrochen.

Fig. 104. Fig. 105.



Sehniges Gefüge.

Durch Bearbeitung eines schuppigen oder sehnigen Eisens unterhalb der Schweisshitze können die Schuppen und Sehnen in die einzelnen Krystalle zerlegt werden. Dies geschieht um so leichter, je tiefer die Temperatur während der Bearbeitung (Hämmern oder Walzen) und je kohlenstoffreicher das Eisen ist.

Die dadurch erzielten einzelnen Körner können niemals einen grösseren Querschnitt haben, als die Schuppen oder Sehnen, aus denen sie

entstanden sind. Es kann daher niemals durch Umänderung der Sehne ein grobkörniges Eisen entstehen.

Fig. 106.

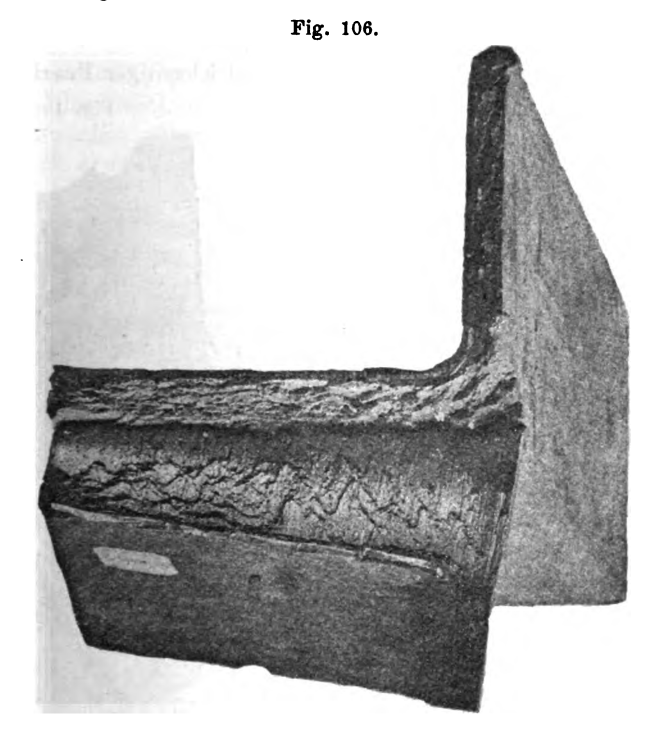
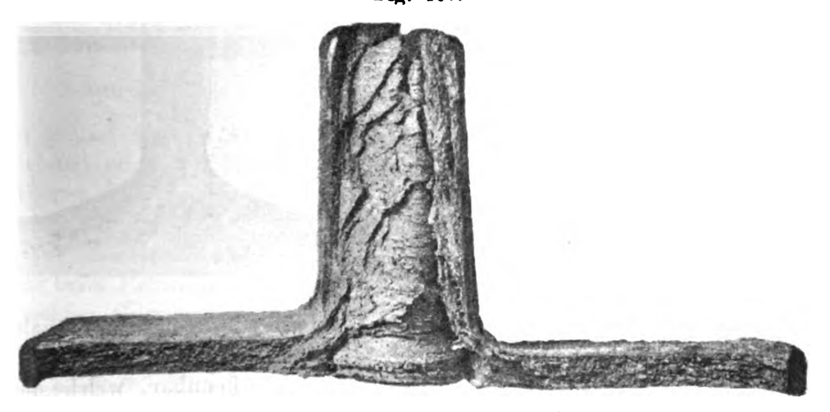


Fig. 107.



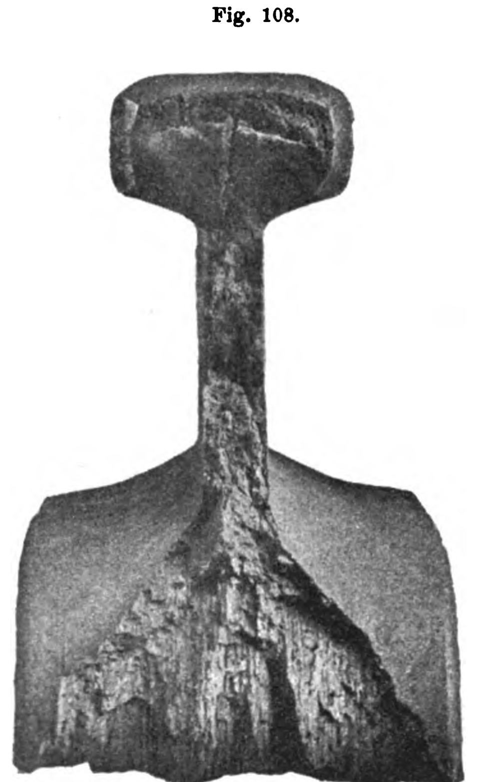
Sehniges Gefüge beim Bruche nach verschiedenen Richtungen.

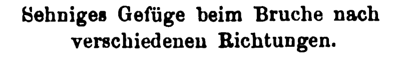
Wie Druck, wirkt auch Zug, sobald die Kraft die Elasticitätsgrenze überschreitet.

Die durch irgend eine Bearbeitungsart ausgestreckten Körner (**Sehne**) können daher auf zweierlei Weise wieder in die reguläre Form (**Korn**) zurückgeführt werden:

1) durch Wiedererhitzung kalten Eisens,
2) durch Abkühlung heissen Eisens bei gleichzeitiger Bearbeitung.

Fig. 108.





Sehniges Gefüge beim Bruche nach verschiedenen Richtungen.

Fig. 109.



Ein quer durch die Sehnen zerrissenes Eisen zeigt trotzdem niemals, wie mit mir früher viele, **Percy** folgend, annahmen, das Gefüge eines Korneisens. Im Gegentheil sind stets die Lücken erkennbar, welche das Herausziehen einer Sehne zwischen den Nachbarsehnen hervorruft, wie die Fig. 101 bis 110 deutlich erkennen lassen.

Wird dagegen ein Sehneisen bis zur Temperatur W erhitzt, so zerlegen sich seine Sehnen bei der Erkaltung in einfache Körner, welche

oft grössere Durchmesser, als die Sehnen haben, so dass eine vollkommen andere Anordnung des Gefüges eingetreten sein muss. Zwar findet eine Zerlegung der Sehne in Körnern auch bei solchem schmiedbaren Eisen statt, welches wegen zu hohen Kohlenstoffgehaltes oder wegen Freiheit von Schlacken überhaupt keine dauernden Sehnen bilden kann (Feinkorn, Stahl, Flusseisen), aber hier zerlegen sich durch Druck lang gezogene Körner schon während des einfachen Erkaltens in reguläre Körner und der Bruch erscheint daher stets körnig und wird durch jede Bearbeitung unterhalb *W* immer feinkörniger.

Mit der Zerlegung gestreckter Körner wird auch die durch die Streckung hervorgerufene Spannung aufgehoben. Dies ist ein wesent-

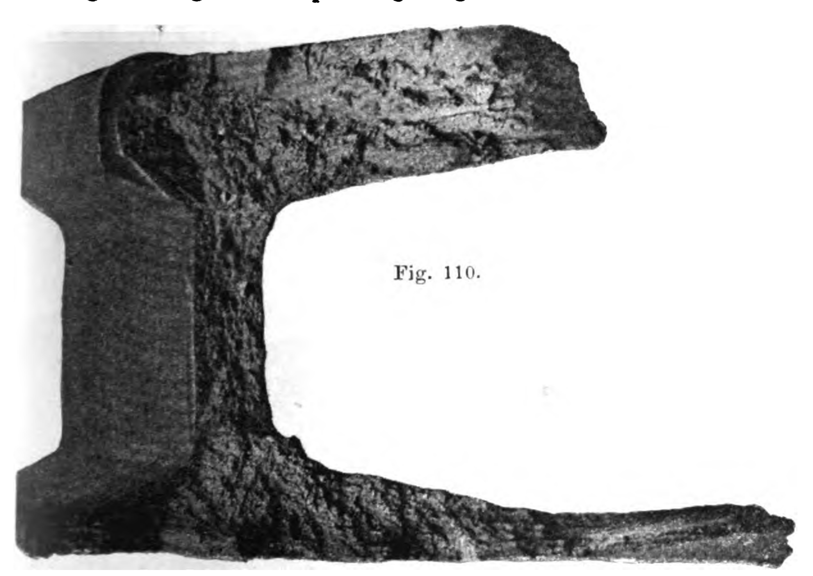


Fig. 110.

Sehniges Gefüge beim Bruche nach verschiedenen Richtungen.

licher Grund für die Aenderung der mechanischen Eigenschaften eines gehärteten oder kalt bearbeiteten Eisens bei der Wiedererhitzung, auch ein Grund, welcher die Annahme verschiedener Eisenmodificationen vollkommen überflüssig erscheinen lässt.

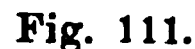
Mit Recht führt Howe[1]) an, dass die Umkrystallisation bearbeiteten Eisens beim Erhitzen nicht etwa aufzufassen sei, wie die Rückkehr eines gestreckten Gummis in seine ursprüngliche Form, aber er glaubt zur Erklärung eine Heranziehung von Theilen einzelner Krystalle durch ihre Nachbarn nothwendig zu haben. Dies ist thatsächlich nur dann der Fall, wenn durch starkes oder lange anhaltendes Glühen eine ausreichende Freiheit der Bewegung erreicht ist; es genügt im übrigen zur Erklärung vollkommen das nachweisbare Zerfallen der Krystalle.

[1]) Mining and Engineering Journal 1888. Dec. p. 527.

Der Unterschied eines gebrochenen Sehn- und eines ebenso gebrochenen Korneisens tritt am deutlichsten bei aus beiden Eisenarten gemischten Walzproducten hervor.

Fig. 111 ist der Bruch einer aus Grobkorn (phosphorhaltigem Eisen) im Kopfe, mit Sehne im Fuss hergestellten Eisenbahnschiene.

Fig. 112 zeigt eine Schiene, deren sehniger Fuss mit dem feinkörnigen Kopfe durch eine mittlere Lage Grobkorn in Stege ver-


Fig. 111.



Vereinigung verschiedener Gefügearten.

bunden ist, während bei Fig. 113 diese Verbindung in Stege durch zwei Aussenlagen Grobkorn hervorgerufen ist.

In Fig. 114 und 115 (a. S. 124) zeigen sich ganz feinkörnige Köpfe (Feinkorn oder Puddelstahl) mit sehnigem Fusse vereinigt.

Die Ansicht, welche Percy aufgestellt hat, dass die Art des Bruches darauf Einfluss habe, ob derselbe sehnig oder körnig erscheine, ist in dieser Allgemeinheit nicht richtig. Allerdings macht es im Aussehen des Bruches einen erheblichen Unterschied, ob derselbe dadurch hergestellt wurde, dass ein Stab von Sehneisen einseitig eingehauen und dann langsam durch Biegung gebrochen, oder ringsum eingehauen und dann plötzlich gebrochen wurde; aber auch der letzte Bruch kann niemals mit einem eigentlich körnigen Bruche verwechselt werden, dessen Körner gleiche Grösse mit dem Querschnitte der Sehne haben. Deutlich

krystallinische Körner auf dem plötzlich oder langsam hergestellten Bruch eines Sehneisens sind stets bereits vorher Körner gewesen, wie die vorhergehenden Abbildungen zweifellos zeigen.

Der Unterschied liegt darin, dass bei einem eigentlichen Korneisen der Bruch stets über die annähernd in einer Ebene liegenden Körneroberflächen fortläuft, dagegen bei einem eigentlichen Sehneisen durch

Fig. 112.



Fig. 113.



Vereinigung verschiedener Gefügearten.

die schwächsten Stellen der neben einander liegenden Krystallreihen, welche durchaus nicht annähernd in einer Ebene liegen, selbst nicht bei sehr grosser Plötzlichkeit des Bruches.

Im übrigen wird das Ansehen des körnigen Bruches aus einem sehnigen Eisen allerdings um so mehr erreicht, je plötzlicher der Bruch und je stärker der Ueberschuss der diesen herbeiführenden Kraft über diejenige war, welche zum Zerreissen nothwendig gewesen wäre; daher

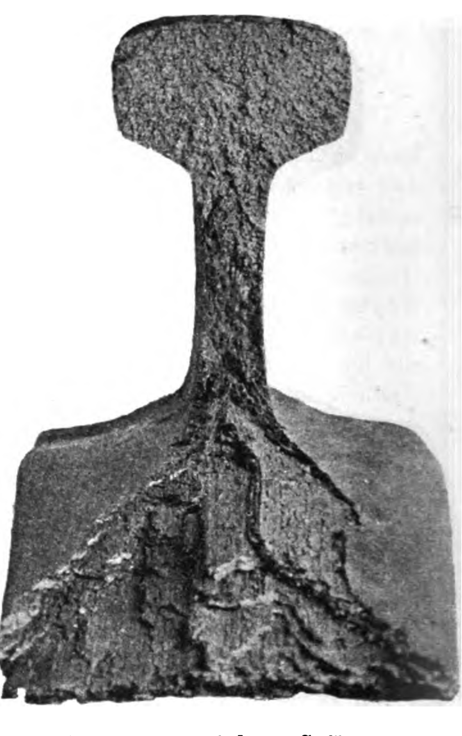
sind auch die an Sehneisen entstehenden Brüche bei Kanonen- und Dampfrohr-Explosionen am meisten dem körnigen Eisen ähnlich [1]).

Die gleiche Erfahrung hat auch Tülff [2]) gemacht. Derselbe kommt zu dem Schlusse, dass ein körniger — genauer ein dem körnigen ähnlicher — Bruch bei Sehneisen dann entsteht, wenn die Kraft, welche auf das Eisenstück einwirkt, bereits im Augenblicke des Angriffes grösser

Fig. 114.



Fig. 115.



Vereinigung verschiedener Gefügearten.

war als diejenige, welche nothwendig ist, um überhaupt eine Zerstörung herbeizuführen.

Andererseits kann, gerade wie beim Ausstrecken unter der Walze, aus einem noch nicht sehnigen Eisen, ein sehniger Bruch erst durch die Ausdehnung entstehen, welche die einzelnen Körner beim Bruche erleiden. Dadurch erklären sich die oft seidenartigen Theile beim langsamen Bruche eines Korneisens, z. B. eines sehr weichen (kohlenstoffarmen) Flusseisens, obwohl dasselbe schlackenfrei ist.

[1]) Riley und Maitland in Proceedings of the Institute of Civ. Engineers 89, p. 121 u. 187. — [2]) Stahl und Eisen 1888, Nr. 6, S. 378.

Kleingefüge.

Das Kleingefüge des Eisens, d. h. der nur unter starker Vergrösserung erkennbare Querschnitt durch alle in diesem Querschnitte liegenden Gefügetheile, kann nur durch Herstellung eines ebenen Schnittes sichtbar gemacht werden. Zu diesem Zwecke wird ein Stück des zu untersuchenden Eisens nicht nur mit einer vollkommen ebenen Fläche durch Schmieden, Hobeln, Feilen u. s. w. versehen, sondern diese ebene Fläche wird auch noch geschliffen und so hoch polirt als möglich. Der gleichartige Lichtreflex einer hochpolirten Eisenfläche verhindert indessen oft die Unterscheidung der einzelnen Gefügetheile, und es muss daher Zuflucht zu einer vom Grossgefüge unabhängigen Verlegung der Reflexebenen der einzelnen Gefügetheile genommen werden. Dies geschieht durch geringe Anätzung der polirten Fläche, oder durch ein Anlaufenlassen der Fläche, d. h. eine schwache Oxydation, welche die Farben dünner Häutchen bei auffallendem Lichte hervorruft, oder durch beide Arbeiten gleichzeitig. Das Schleifen und Poliren muss unter beständiger Abkühlung geschehen. Das Anlaufenlassen darf nur dann erfolgen, wenn Sicherheit vorliegt, dass bei der dazu erforderlichen Erhitzung eine Veränderung der Gefügetheile oder deren Anordnung ausgeschlossen bleibt, oder aber, wenn diese Veränderung beabsichtigt ist.

Die Untersuchung des Kleingefüges kann nur mit bewaffnetem Auge, am besten unter dem Mikroskope erfolgen, und es ist zur Vermeidung von Täuschungen durchaus erforderlich, die reflectirten Lichtstrahlen senkrecht zur Mikroskoplinse, also parallel zur optischen Axe des Mikroskops, in das Auge fallen zu lassen.

Schrägstellung des Schliffes gestattet nur eine streifenweise Einstellung des Schliffes in das Gesichtsfeld; schiefe Beleuchtung ruft Schattenbildung und damit falsche Bilder hervor; deshalb ist die Beleuchtung durch einen schräg gestellten Spiegel, welcher die senkrecht vom Schliffe reflectirten Strahlen in die Axe des Mikroskops zurückwirft und der nur aus einem unbelegten planparallelen Glase bestehen kann, nothwendig.

Die Festlegung des Bildes geschieht am sichersten durch Photographie und diese unter Anwendung farbenempfindlicher Platten, wenn nicht etwa grelle Tönungen einzelner Theile einen besseren Unterschied bei nicht farbenempfindlichen Platten hervorrufen.

Allgemeine Erscheinungen bei der Betrachtung eines Schliffes durch das Mikroskop.

Je sorgfältiger polirt die Fläche eines Schliffes ist, um so bedeutendere Vergrösserungen können bei seiner Beobachtung angewendet werden und um so vollständiger lässt sich das Gefüge erkennen. Spiegelblank polirte, ungeätzte und unangelassene Schliffe sind daher für die Beobachtung unter bedeutenden Vergrösserungen, bis zu 400- und 500-facher Vergrösserung, sehr wohl geeignet; bei geätzten Schliffen darf man nicht gut über das 50fache, bei angelassenen Schliffen nicht über das 35fache hinausgehen.

Eine jede Schliffläche, auch die feinstpolirte, ist genau genommen nur eine Bruchfläche, denn bei dem Poliren werden stets einzelne hervorragende Theilchen abgebrochen; indessen je feiner die Politur, um so kleiner sind die Brüche und um so mehr entziehen sich deren Unebenheiten der Erkenntniss des Auges, selbst bei mächtigen Vergrösserungen.

Das Schleifen und Poliren ist bei harten Materialien, wie Roheisen und gehärtetem Stahl, am leichtesten. Die Sprödigkeit der Substanz erleichtert die schnelle Verkleinerung der Bruchflächen und lässt bald das Entstehen einer spiegelnden Oberfläche zu. Weiche, zähe Materialien dagegen dehnen sich, statt zu zerbrechen, und ihre Oberfläche giebt, trotz sorgfältigster Behandlung, oft überhaupt keinen Spiegelglanz; das Kleingefüge, welches dem Beobachter unter dem Vergrösserungsglase erscheint, kann dann nicht den wahren Querschnitt, sondern nur ein verzerrtes Bild der gegen einander verschobenen (verschmierten) Gefügeelemente wiedergeben.

Einzelne Schleifrisse, welche nicht selten durch ein hinzutretendes Staubkörnchen im letzten Augenblicke der Politur entstehen, stören die mikroskopische Beobachtung wenig, am wenigsten, wenn sie nicht parallel sind.

Trotz allen Schwierigkeiten des Schleifens gelingt es bald, für die Haupteisenarten bestimmte Kennzeichen aufzufinden und festzustellen, während es viel schwieriger fällt, diese Kennzeichen zu erklären.

Zuvörderst lässt sich erkennen, dass jedes kohlenstoffhaltige Eisen nach dem Erstarren ein Gemenge verschiedenartiger Gefügeelemente ist, dass es also nicht, etwa wie Marmor, aus an einander gefügten Körnern ganz gleichartiger Beschaffenheit besteht.

Jedes kohlenstoffhaltige Eisen ist ein porphyrartiges Gemisch von mindestens zwei Bestandtheilen, deren einer (Krystalleisen) anscheinend auskrystallisirt und von einer nicht oder anders krystallisirenden Grundmasse (Homogeneisen) eingeschlossen ist.

Im übrigen hängt die Erscheinung des Kleingefüges von sehr vielen Einflüssen ab, zunächst von der chemischen Zusammensetzung des Eisens, sodann von der durch die Art der Abkühlung oder Wiedererhitzung bedingten Anordnung der Elemente, endlich von der mechanischen Behandlung des Eisens.

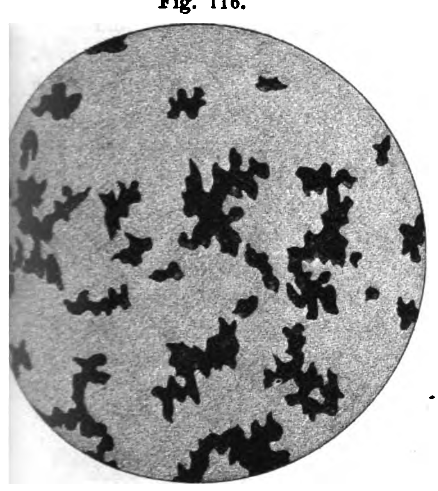
Fremde Elemente ausser Eisen haben schon in äusserst geringen Mengen einen ausserordentlichen Einfluss auf das Kleingefüge, und es können daher, ohne den Einfluss dieser Elemente auf das kohlenstoffhaltige Eisen im allgemeinen studirt zu haben, die Erscheinungen mikroskopischer Schliffe, die einem davon nicht freien Eisen entnommen sind, nicht verstanden werden. Aus diesem Grunde soll hier zuvörderst das Kleingefüge des kohlenstoffhaltigen Eisens in schematischer Abbildung wiedergegeben werden, während erst später Darstellungen von technisch verwerthetem Eisen nach der Natur gebracht werden können.

Erscheinungen im Einzelnen.

1. Kohlenstoffarmes Eisen (Schmiedeisen).

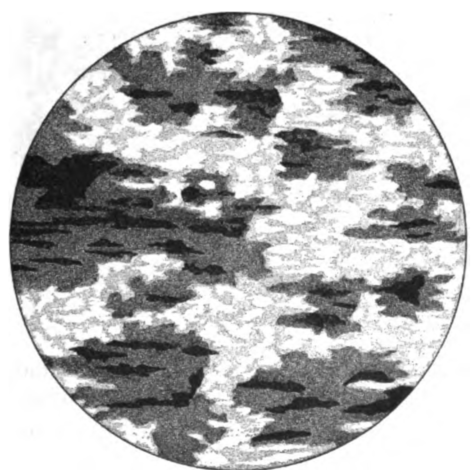
a) *Flusseisen.* Kohlenstoffarmes Flusseisen (Flussschmiedeisen) zeigt im Kleingefüge in annähernd homogener Grundmasse einzelne

Fig. 116.



Flussschmiedeisen.

Fig. 117.



Schweissschmiedeisen (Sehneisen).

Krystallkörper schwimmend, die sich oft zu langgestreckten Figuren vereinigen, aber bei stärkerer Vergrösserung in zackige, aus regulären Krystallen zusammengesetzte Gestalten auflösen.

Die Abbildung (Fig. 116, a. v. S.) zeigt das schematische Bild des kohlenstoffarmen Flusseisens, in einer Vergrösserung von etwa 50 : 1.

b) *Schweisseisen.* Kohlenstoffarmes Schweisseisen (Sehneisen) bietet im Kleingefüge insofern ein ganz anderes Bild als Flusseisen, als zwischen dem sonst jenem ähnlichen Gefüge Bündel langgestreckter Körper erscheinen, welche durch scharf begrenzte Linien umschlossen sind.

Die Aetzfiguren lassen keinen Zweifel darüber, dass die jene Gruppen einfassenden Linien Schlacken sind.

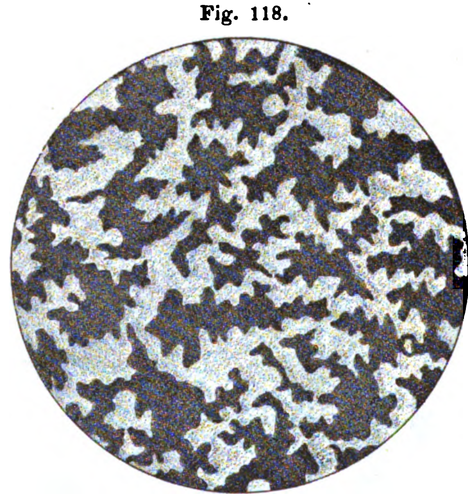
Das Schweisseisen unterscheidet sich hiernach vom Flusseisen durch die Einbettung der von Schlacke umschlossenen Eisenbündel.

Die Abbildung (Fig. 117, a. v. S.) giebt hiervon ein Bild.

2. Kohlenstoffreicheres Eisen (Stahl).

a) *Flusseisen.* Flussstahl zeigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt eine Vermehrung des Krystalleisens, dessen der Regel nach weniger lang gestreckte, sondern mehr massig angeordnete Körper schliesslich nur noch geringe Spalten, die mit Grundmasse (Homogeneisen) ausgefüllt sind, zwischen sich lassen. Die Grundmasse erscheint bei sehr kohlenstoffreichem Stahl nur noch als feines Netzwerk.

Fig. 118.



Flussstahl.

Hiervon giebt Fig. 118 ein Bild.

b) *Schweisseisen.* Schweissstahl (Puddelstahl) nähert sich dem Flussstahl im Aussehen. Sehr schlackenfreie Proben lassen kaum einen Unterschied erkennen und das Mikroskop giebt weniger Anhalte zur Beurtheilung des Schliffes, als das unbewaffnete Auge gegenüber dem Bruchaussehen findet. Unreinere Proben nähern sich dem Bilde des Schweissschmiedeisens, nur sind stets die Krystallkörper häufiger, die Bündel seltener.

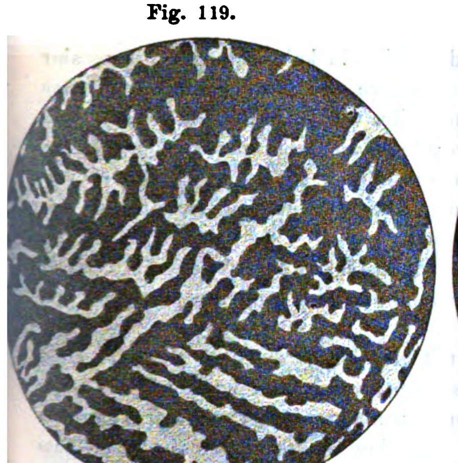
3. Kohlenstoffreiches Eisen (Roheisen).

Das Roheisen zeigt stets ein blumiges Gefüge, dessen Blätter in eine gleichförmige Grundmasse ausstrahlen. Je kohlenstoffreicher das Roh-

eisen ist, um so kleiner und vereinzelter werden die Räume zwischen den Blättern. Grafit bildet die Rippen der Blätter oder die Stränge, um welche sich die Krystallisation gruppirt [1]).

a) *Weisses Roheisen.* Ein nicht Krystallblätter abscheidendes (manganfreies oder manganarmes) weisses Roheisen ist ungefähr gleich getheilt in die blumige Krystalleisenmasse und die Grundmasse.

Fig. 119.



Weisses Roheisen.

Fig. 120.

Graues Roheisen.

Fig. 119 giebt ein Bild des Aussehens. Ist man im Zweifel, was Krystalleisen und was Grundmasse ist, so kann man ersteres stets an den convexen, letztere an den concaven Begrenzungslinien erkennen.

b) *Spiegeleisen.* Das Eisen mit höchstem amorphen Kohlenstoffgehalt ist niemals manganfrei, daher kann auch die Form seines Kleingefüges nicht ohne weiteres als Maassstab für die Beurtheilung des kohlenstoffhaltigen Eisens aufgefasst werden.

Die aus Krystalleisen und Grundmasse bestehenden Theile durchsetzen die sich blattartig ausbreitenden Manganeisenkrystalle in Form von kleinen kreisförmigen oder länglichen Tropfen, die sich linienartig aneinander reihen [2]).

c) *Graues Roheisen.* Die Grafitblätter durchkreuzen das Eisen nach allen Richtungen, jedoch schneiden sich meist mehrere in bestimmten Knotenpunkten, wie Fig. 120 zeigt.

Um den Grafit gruppirt sich das Krystalleisen in ganz entsprechender Form wie in a), aber der frei bleibende Raum, der mit Grundmasse ausgefüllt ist, verschwindet oft bis auf einzelne kleine Theile, welche auf

[1]) Umgekehrt verhält sich, wie später gezeigt werden wird, Mangan. — [2]) Die Abbildung erfolgt später.

dem Schliffe daher als selbstständige, eingeschlossene Körper von stets convex-bogenförmiger Begrenzung erscheinen.

Ein klares Bild von der körperlichen Beschaffenheit des Krystalleisens und der Ausfüllungen kann man sich machen, wenn man eine lockere Blumenkohlstande in Wasser stellt und die Wasseroberfläche betrachtet, welche dem Durchschnitte der Grundmasse entspricht.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass sich in kohlenstoffhaltigem, aber von fremden Elementen freiem Eisen andere als die angegebenen Formen zeigen; andere Formen und Bestandtheile, welche gefunden worden sind, scheinen vielmehr stets nur mit fremden Elementen zusammenzuhängen. Die darüber angestellten Forschungen müssen indessen schon hier vorläufig zusammengestellt und besprochen werden, um auf sie an den einzelnen Orten Bezug nehmen zu können.

Vor allen Dingen ist Henry Howe zu erwähnen, welcher mit seiner Darlegung [1]) gleichzeitig die Anschauungen der anderen Forscher auf diesem Gebiete vorführt.

Howe vergleicht das Eisen mit der Urmasse (dem Magma) eines Gesteines, aus welchem beim Erstarren, wohl auch noch während der weiteren Abkühlung, einzelne Mineralien auskrystallisiren. Der Vergleich ist an sich richtig gewählt. Wenn nun aber Howe ferner annimmt, dass bei der Krystallisation sich verschiedene Krystalle ausscheiden könnten, je 1. nach der Menge der sie bildenden Substanz, 2. nach dem Erstarrungspunkte, 3. nach der Stärke des Krystallisationsbestrebens, ferner dass nach einer ersten Krystallbildung aus der zurückbleibenden Mutterlauge sich weitere Krystalle ausscheiden, die nun wieder durch die genannten drei Umstände und ausserdem durch den ihnen verbleibenden Raum beeinflusst werden, und so fort, so hinkt hier der Vergleich mit der Krystallisation der natürlichen Gesteine erheblich. Dieselbe Urmasse bildet nicht verschiedene Gesteine, wenn sie unter gleichen Umständen zur Erstarrung gelangt. Aus derselben Urmasse können sich nur dann verschiedene Gesteine bilden, wenn die Erstarrungsumstände verschieden sind, und auch dann ist die Verschiedenheit wesentlich auf Krystallgrösse und Anordnung der Krystalle, mehr oder weniger amorph erstarrte Mutterlauge, nicht aber auf verschiedene chemische Constitution der auskrystallirenden Mineralien zu beziehen.

Granit-Urmasse kann grobkörnigen oder feinkörnigen Granit bilden; je nach den äusseren Einflüssen kann daraus kugeliger, plattenförmiger Granit oder Gneiss entstehen, aber niemals wird Granit-Urmasse Syenit bilden können. Dazu gehört eine chemische Abänderung der Urmasse.

Der Kürze und Klarheit halber benennt Howe die verschiedenen Gefügeelemente des Eisens, welche er nach den Angaben anderer an-

[1]) In Engineering and Mining Journal 1888, 6, p. 131.



nimmt, als Ferrit, Cementit, Perlit, Hardenit und Sorbit, denen noch zutreten können: Grafit, Schlacke, unbestimmter Rückstand, und die drei Bestandtheile des Meteoreisens, löslichere, schwer lösliche Metallsubstanz und Schreibersit. Gegen derartige Bezeichnungen ist an sich nichts einzuwenden.

Er stellt sie tabellarisch wie folgt zusammen [1]) (Tabelle S. 132 und S. 133):

Scheidet man die Bildner des Meteoreisens 9 bis 11 und die zufälligen Bestandtheile des technisch verwertheten Eisens 5, 7 und 8 aus, so bleibt ausser Grafit (Nr. 6) noch Ferrit, Cementit, Perlit und Hardenit.

Perlit soll eine Combination von Ferrit und Cementit sein, die sich auch unter ausreichender Vergrösserung darin auflöst, also nichts Eigenthümliches ist. Hardenit ist die erstarrte Urlauge, welche bei schneller Abkühlung keine Krystallbildung zulässt, dagegen bei langsamer Abkühlung Ferrit ausschiesst. So bleiben denn wirklich auch hier nur zwei Gefügeelemente übrig: das Krystalleisen (Ferrit) und das Homogeneisen (Cementit und Hardenit), die an dem Gefüge verschieden theilnehmen, je nach der Art der Abkühlung, zuweilen auch die ganze Masse zusammensetzen.

Man wird nicht irren, wenn man den gleichgestalteten Krystallkörpern eine annähernd gleiche Zusammensetzung zuschreibt, wenn sie unter gleichen chemischen Bedingungen, d. h. aus gleich zusammengesetztem Eisen entstanden sind, dagegen annimmt, dass die Grundmasse je nach der Schnelligkeit der Abkühlung mehr oder minder noch krystallisationsfähige Stoffe oder Körper einschliesst.

Naturgemäss ist ein Einschluss von Grundmasse in den Krystallen niemals ausgeschlossen.

Freilich behauptet Howe, Sorby's Ansicht folgend [2]), dass Perlit keine zufällige Zusammenhäufung von Cementit und Ferrit, sondern dass es offenbar eine vereinigte Paramorphose eines vorher bestehenden einzigen Minerals, wahrscheinlich Hardenit, sei; doch fehlt für diese Annahme jede beweisende Grundlage. Spätere Abbildungen werden im Gegentheil zu der Annahme berechtigen, dass Perlit nichts als eine weitere Auskrystallisirung der Grundmasse ist.

Auch der Umstand, dass der Ferrit, d. h. das annähernd reine Eisen, als Netzwerk vertheilt ist, welches den angeblichen Perlit, das Krystalleisen, einschliesst, giebt keinen Beweis gegenüber der Thatsache, dass sich auch im Eisen, welches in der ganzen Masse beinahe rein ist, krystallirte und deutlich dem regulären System angehörige Formen zeigen; denn dass diese Krystalle auch Ferrit sein sollen, ist eine unbewiesene und unwahrscheinliche Annahme.

---

[1]) In Engineering and Mining Journal 1888, 6, p. 132, in abgekürzter Form. — [2]) Ebendas. 2, p. 154.

Nr.	Name	Voraussichtliche Zusammensetzung	Vorkommen		
			als Hauptbildner in	wenig oder gar nicht in	besonder[s] in
1	Ferrit	nahezu reines Eisen	schmiedbarem Eisen, grauem Roheisen, besonders nach dem Glühen; im Perlit ($^2/_3$)	—	schmiedbarem Eisen
2	Cementit	Eisen mit Carbidkohle	gefeintem Roheisen ($^1/_3$), Spiegeleisen ($^1/_2$)	grauem Roheisen, weichem Fluss- und Schweisseisen	—
3	Perlit	Mischung von $^2/_3$ Ferrit und $^1/_3$ Cementit	allem ungehärteten Stahl; fast allein in mässig hartem Stahl	sehr weichem Eisen	—
4	Hardenit	Eisen und Härtungskohle	Bessemer- und allen gehärteten Stahlarten	erhitztem und langsam gekühltem Stahl u. Roheisen, und in jedem Schmiedeisen	—
5	Sorbit	Silicium oder Titanstickstoff	—	Schweisseisen und Tiegelflusseisen	Roheisen
6	Grafit	Kohlenstoff	Roheisen	schmiedbar. Eisen	Roheisen
7	Schlacke	—	Schweisseisen	Flusseisen	—
8	Unbestimmt. Rückstand	Mutterlauge von Nr. 1 bis 6	Roheisen	—	—
9	Lösliches Metall	—	Meteoreisen	—	—
10	Weniger lösliches Metall	—	Meteoreisen	—	—
11	Schreibersit	Eisen, Nickel und Phosphor	Meteoreisen	—	—

Eigenschaften	Härte	Löslichkeit
Krystalle, wahrscheinlich Würfel oder Octaëder. Nach dem heissen Schmieden gleichaxig, beim kalten Schmieden verlängert, durch Erhitzung wieder gleichaxig; zuweilen die Krystalle von Perlit umgebend und in dieselben einschiessend oder als parallele Platten.	Weich	Mehr als Cementit
Gewöhnlich amorph, zuweilen in flachen Platten. Im Cementstahl als Netzwerk, die Krystalle des Perlits umgebend und in dieselben einschiessend.	Sehr hart	Weniger als Ferrit
Perlmutterartig, feine parallele Platten, gekrümmt und gerade, mit Cementit abwechselnd. In weichem Flusseisen in unregelmässigen Gruppen. In den federartigen Krystallen des weissen Roheisens.	—	—
Entstanden aus der Vereinigung aller anwesenden Mineralien. Sehr kleine Körner.	Sehr hart	Mehr als Cementit
Rubinrothe und blaue Krystalle in Dreiecken, Rhomben, Sechsecken und Kreuzen.	—	—
Grosse Platten und Strahlengruppen.	Nr. 1 bis 2	Unlöslich
In unregelmässigen Klumpen und in dünnen Fäden, unregelmässig vertheilt.	—	—
—	—	—
Rhombisches Netzwerk.	—	Mehr als Nr. 10
Krystallisirt.	—	Weniger als Nr. 9
Dünne Haut über Nr. 10.	—	—

Wenn umgekehrt die amorphe Masse, welche ein Netzwerk bildet und welche oft genau so geformt ist, wie das Netzwerk von Ferrit, härter ist, als das eingeschlossene Krystalleisen, so folgt daraus nicht, dass es ein anderes Gefügeelement, Cementit, ist, sondern nur, dass bei Kohlungsprocessen gerade dieses Netzwerk der Träger der Kohlung ist.

Endlich ist noch Sorby's Auffindung von Straussenfederkrystallen aus Perlit zu erwähnen. Gerade dass diese Krystalle aus einer Mischung zweier einzelnen Substanzen bestehen, was entgegengesetzt allen Erfahrungen der Mineralogie wäre, deutet darauf hin, dass die krystallisirende Substanz nur Einschlüsse der Grundmasse zurückbehalten hat, was wieder vollkommen mit den Erfahrungen der Mineralogie übereinstimmt.

Diese Thatsache wird gerade bei dem am deutlichsten krystallisirten Eisen, dem Spiegeleisen, noch weiter erläutert werden können, und auch an Beispielen anderer Körper, z. B. krystallisirter Hochofenschlacke, lässt sich die Unhaltbarkeit der Sorby-Howe'schen Erklärung beweisen.

Ich besitze ein Stück Hochofenschlacke von Hörde, in welchem deutliche tafelförmige Krystalle ausgeschieden sind. Zuweilen ist der Zwischenraum zwischen den Tafeln leer, der Regel nach mit Grundmasse gefüllt, die auf den ersten Blick amorph erscheint, bei Betrachtung unter dem Vergrösserungsglase aber wiederum zahlreiche Ausscheidungen von Krystallblättern zeigt, zwischen denen abermals Grundmasse eingeschlossen ist. Bei stärkerer Vergrösserung lassen sich auch in dieser letzten Blattausscheidungen erkennen.

Wenn Howe die verschiedenen Krystallformen der Hornblende als Pargasit, Actinolit und Asbest zum Vergleiche heranzieht, so beweist er damit nichts anderes, als dass die Art der Krystallisation auch bei gleicher chemischer Zusammensetzung wechseln, nicht aber, dass eine Combination verschiedener Substanzen eine neue geben könne.

Noch weniger Grund, als für die Annahme einer besonderen Substanz Perlit, liegt für die einer besonderen Substanz Hardenit vor.

Hardenit soll das einzige Gefügeelement gehärteten Stahls sein können, jedoch auch mit Ferrit, als Netzwerk, gemeinsam vorkommen. Howe glaubt annehmen zu sollen, dass der Ferrit und der Cementit des Perlits bei hoher Temperatur sich zu einer neuen Verbindung, dem Hardenit, vereinigen, d. h. der Verbindung, in der der Kohlenstoff als Härtekohle besteht, während derselbe Hardenit bei langsamer Abkühlung in Ferrit und Cementit zerlegt wird und so Perlit bildet.

Perlit soll besonders in Gussblöcken mässig harten Flusseisens charakteristisch sein und sie fast allein zusammensetzen. Indessen gerade diese Zerlegung der ganzen Masse in Ferrit und Cementit entspricht ganz der Bildung eines sehr feinkörnigen Granits, welcher im Dünnschliffe auch in gewisser regelmässiger Anordnung, Feldspath, Glimmer und Quarz zeigt, ohne doch ein anderes Gestein zu sein, als grobkörniger Granit.

Kurz, es liegt kein Grund und kein Beweis für die Annahme von vier Gefügeelementen vor, wo die Annahme zweier vollkommen ausreicht.

Nach Sorby soll in perlitarmem Schmiedeisen dieses zwischen Ferritkrystallen vertheilt sein, während in perlitreichen Theilen der Ferrit zwischen dessen Krystalle eingebettet ist. Ebenso soll in grafitreichem Roheisen der Grafit das Gefüge bedingt haben, während in grafitärmeren Theilen der Perlit wieder die gleiche Leitung übernimmt. Im Spiegeleisen soll der Cementit die Leitung der Krystallisation übernehmen.

„Ist die Gelegenheit gegeben, sagt er, so nehmen die bei der Krystallisation unterdrückten Gefügeelemente ihr Recht in Anspruch und wachsen auf Kosten ihrer Nachbaren.

Durch besondere Umstände, z. B. plötzliche Abkühlung gebildeter abnormaler Krystalle, formen sich bereits fertige Krystalle wieder um, säulenartige Krystalle in Stahlblöcken zerfallen z. B., sobald erneute Erhitzung eintritt.“

So werden die nicht in die aufgestellten Regeln passenden Abweichungen erklärt.

Nach Sorby sind in einem harten Stahlblocke vorhanden:

1. Prismatische Krystalle, normal zur Abkühlungsoberfläche, welche aus erster Krystallisation (Hardenit- oder Perlitlauge) stammen. Dazwischen lagert ein lang gezogenes Netzwerk von Cementit.
2. Diese prismatischen Krystalle bestehen aus Gruppen von Perlit, die aber scheinbar nichts mit der Säulenform zu thun haben, also einer zweiten Krystallisation entstammen.
3. Perlit ist in radiale Gruppen von Ferrit und Cementit zerlegt.

Lässt man diese natürlichen Vorgängen Gewalt anthuende Annahme fallen, so findet sich trotzdem die einfache Erklärung leicht in den von Howe so gern zur Erklärung herangezogenen krystallinischen Gesteinen. Wie hier, genügt es, eine Urmasse (Magma) anzunehmen, aus der sich Krystalle ausscheiden, welche je nach der chemischen Zusammensetzung der Urmasse verschieden zusammengesetzt, je nach der Abkühlungsart gross oder klein, gut oder schlecht ausgebildet, vor vollständigem Erstarren oft wieder zerbrochen, von übrig gebliebener Mutterlauge durchsetzt worden sind und dann erneute Krystallisation zeigen können.

Osmond und Werth behandelten ungehärtete, dünne Tiegelflusseisenplättchen mit verdünnter Salpetersäure, nachdem sie dieselben mit Canadabalsam auf Glas befestigt hatten, und behielten dabei schliesslich ein Netzwerk von Eisencarbid zurück. Howe hält dasselbe für den Rückstand von Perlit, der die Kerne des Netzwerkes bildete [1]).

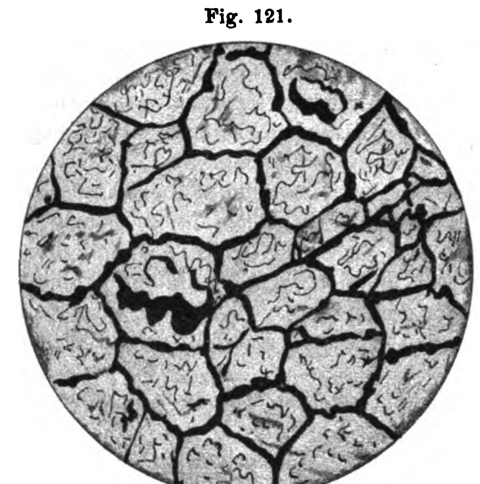
---

[1]) Der Ausdruck S. 220 des Autors im Engineering and Mining Journal ist nicht klar. Das Netzwerk ist eben kein Kern, sondern die Umgebung von Kernen. Osmond und Werth meinten genau das Umgekehrte von dem, was Howe sagt.



Die kleinen Zellen dieses Netzwerkes gruppiren sich zu denen eines gröberen Netzwerkes. Osmond und Werth nahmen an, dass das die Kerne (also in einem Netze die offenen Maschen) bildende Material freies Eisen (Ferrit), das Netzwerk (also die Fäden des Netzes), welches die Hülle der Kerne bildet, Eisencarbid (Cementit) sei. Dieses Carbid soll gleichzeitig das Bindemittel mehrerer zu den grösseren Zellen sich vereinigenden kleinen Zellen bilden. Die grösseren Zellen, welche die auf dem Bruche sichtbaren Körner (Polyëder) des Eisens sind, entbehren nach diesen Autoren der verkittenden Hülle des Eisencarbids, haben daher zwischen sich die Stellen geringster Festigkeit.

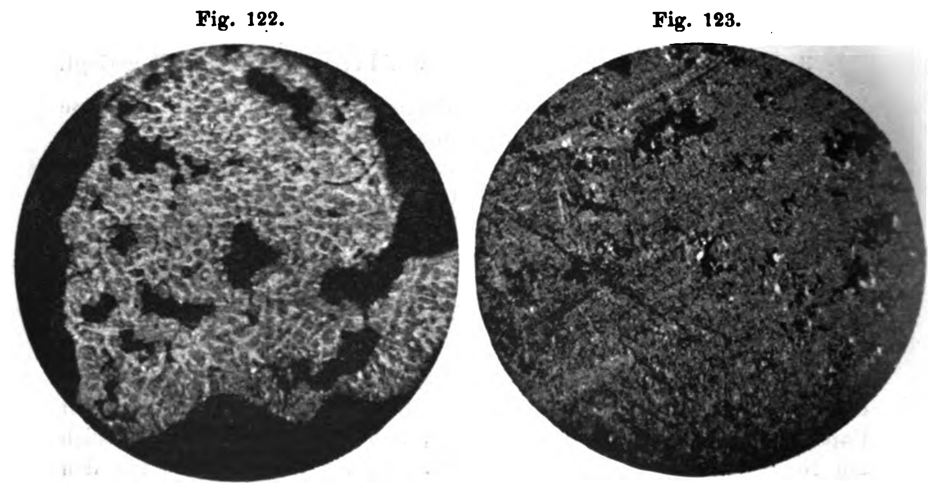
Fig. 121.



Zellenbildung.

Es ist bereits darauf aufmerksam gemacht worden, wie diese Anschauung zwar zuweilen, aber bei weitem nicht immer zutrifft, da das

Fig. 122. Fig. 123.

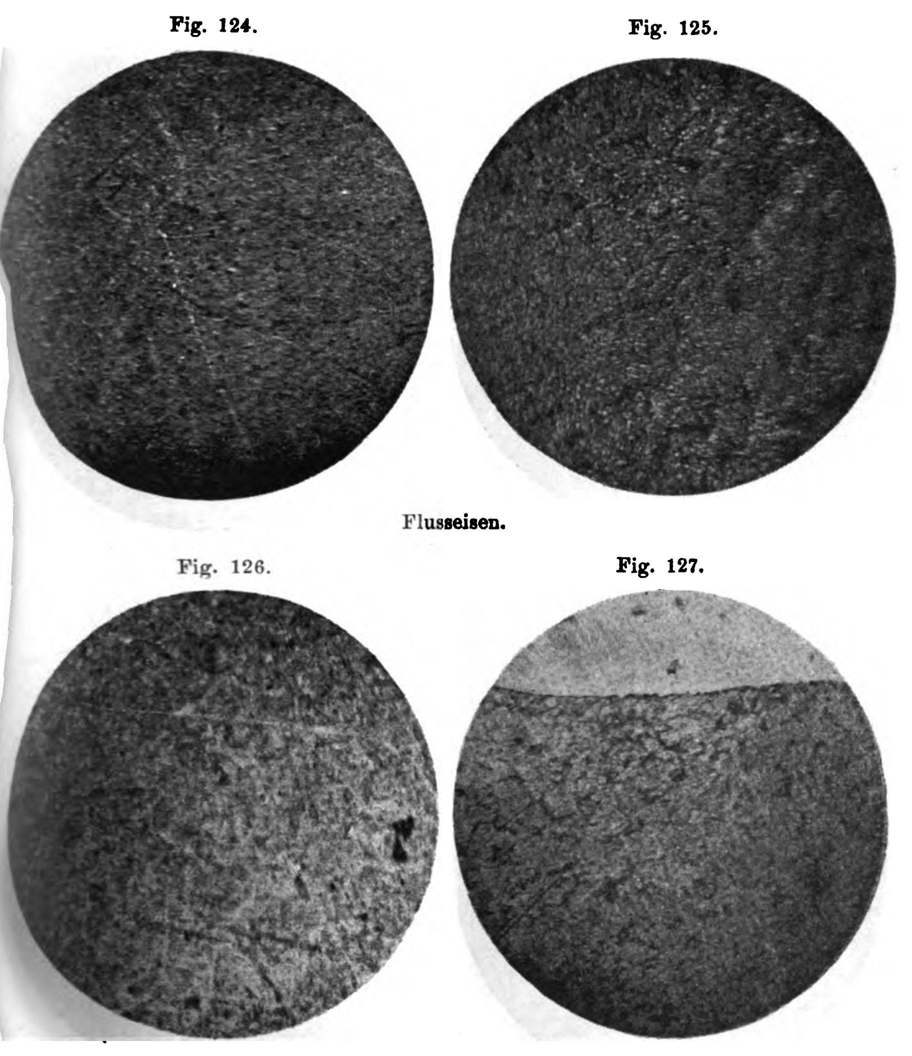


Eisenkrystalle.

Netzwerk ebenso kohlenstoffreicher wie kohlenstoffärmer sein kann, je nach der Behandlung des Eisens nach dem Erstarren. Dies wird bei Gelegenheit des mikroskopischen Aussehens einzelner Proben bewiesen

werden. Die Fig. 121 [1]) zeigt die Erscheinung der kleinen und grossen (Einzel- und Gruppen-) Zellen schematisch.

Fig. 124. Fig. 125.



Flusseisen.

Fig. 126. Fig. 127.

Flusseisen.

Nach Osmond und Werth gruppiren sich die Einzel-(Ur-)Zellen zuvörderst zu den baumartigen Krystallgebilden, welche zusammengesetzte Zellen zweiter Ordnung (ohne Carburethüllen) bilden.

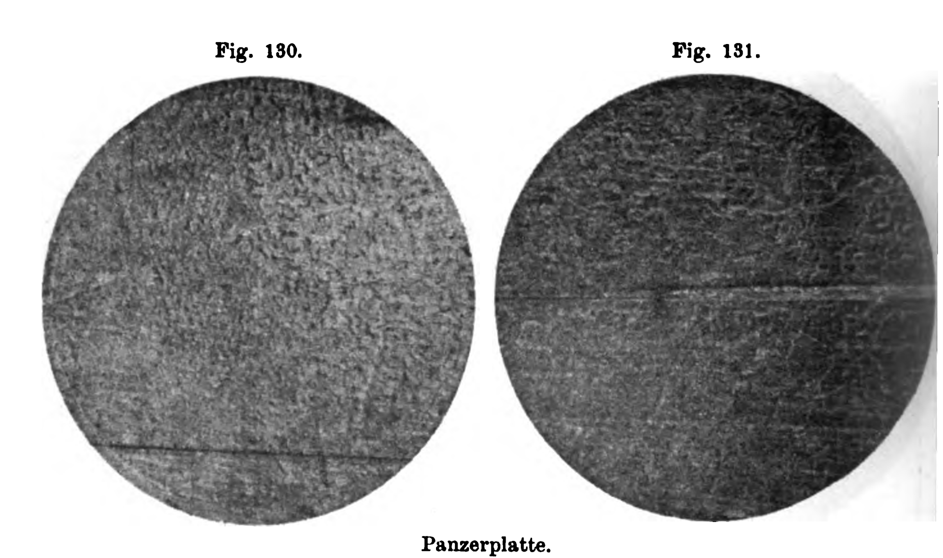
[1]) Beurtheilung des Eisens aus seinem Kleingefüge. Bericht über den allgemeinen Bergmannstag. Wien 1888.

Die genannten Forscher nehmen an, dass eine mechanische Bearbeitung die zusammengesetzten Zellen (Körner) kleiner und gleichmässiger mache, während die einfachen Zellen unverändert bleiben können.

Fig. 128. Fig. 129.

Flusseisen.

Fig. 130. Fig. 131.



Panzerplatte.

Der Zusammenhang dieser Theorie mit der Ausscheidung der Carbidkrystalleisenkörper beim langsamen Abkühlen von kohlenstoffreichem, schmiedbarem Eisen ist schon früher erörtert worden [1]).

[1]) Vergl. S. 71 u. f.

Die Erscheinungen im Kleingefüge des kohlenstoffhaltigen Eisens werden durch die nachstehenden Figuren, welche nach photographischen

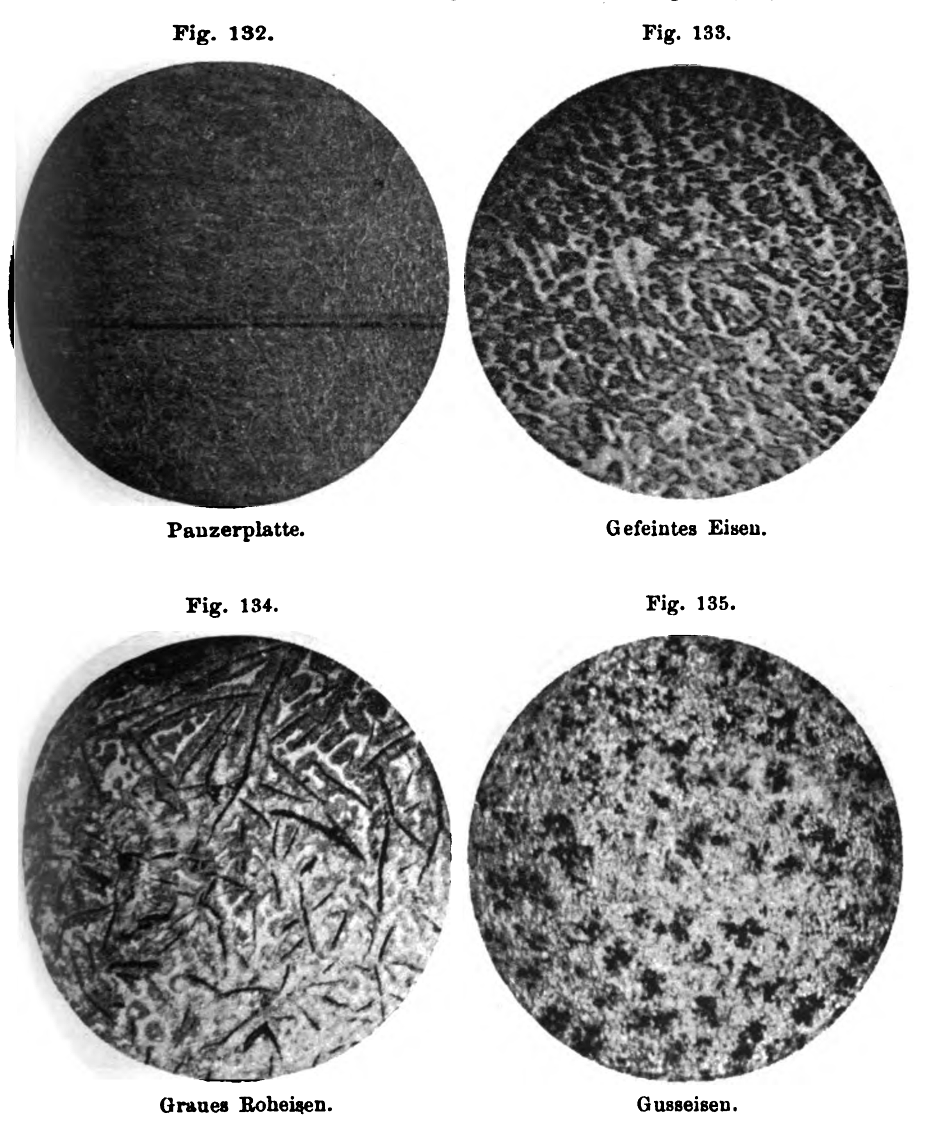


Fig. 132. Panzerplatte.

Fig. 133. Gefeintes Eisen.

Fig. 134. Graues Roheisen.

Fig. 135. Gusseisen.

Aufnahmen von Eisenschliffen in einer Vergrösserung von 15:1 hergestellt sind, erläutert [1]).

---

[1]) Man nehme zum Studium der Abbildungen die Lupe zu Hülfe.

Fig. 122 (S. 136) zeigt zuvörderst, dass in Eisenkrystallen nahezu chemisch reiner Beschaffenheit, wie sie sich beim Beginn des Erstarrens während des Puddelns bilden, die beiden Eisenarten bereits vorhanden sind.

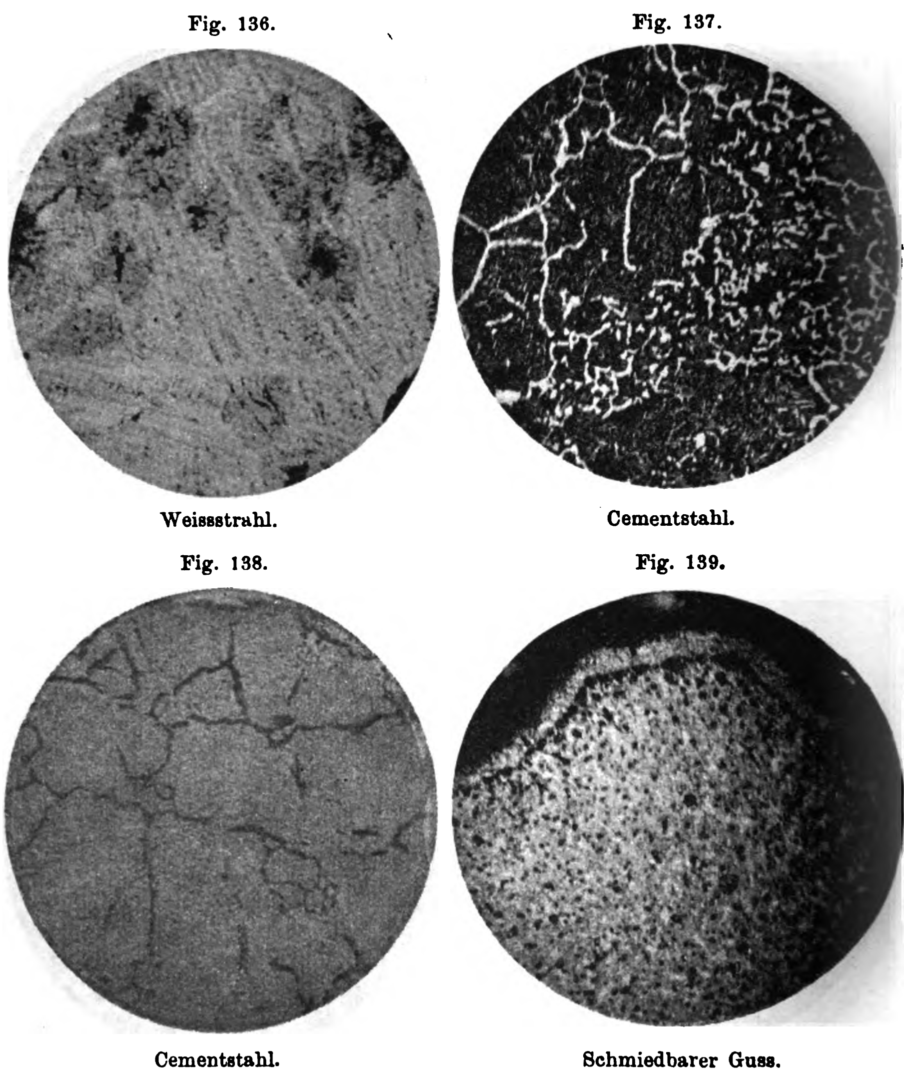


Fig. 136. Weissstrahl.

Fig. 137. Cementstahl.

Fig. 138. Cementstahl.

Fig. 139. Schmiedbarer Guss.

Dieselbe Erscheinung ist in einem kohlenstoffarmen Herdfrischeisen (von Sollinger Hütte), dessen Kleingefüge Fig. 123 (S. 136) darstellt, zu erkennen.

Fig. 124 (S. 137) ist ein Flusseisen von 0,08 Proc., Fig. 125 (S. 137) ein solches von 0,12 Proc., Fig. 126 (S. 137) ein solches von 0,65 Proc.

Kohlenstoff. Die Zunahme der Krystalleisenkörper an Grösse ist deutlich wahrzunehmen.

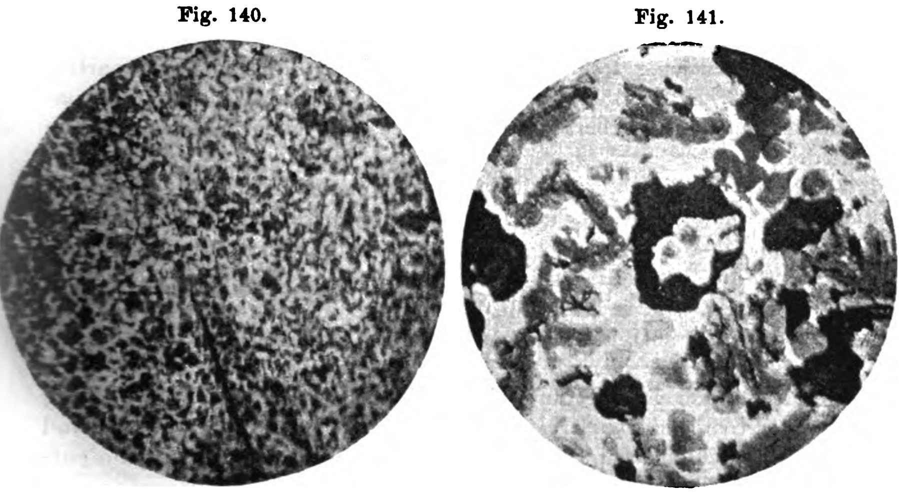


Fig. 140. Temperstahl.

Fig. 141. Tannenbaumkrystalle.

Ein ähnliches Bild der fortschreitenden Grösse von Krystallkörpern zeigen die Fig. 127 (S. 137), 128 und 129 (S. 138). In der Fig. 127

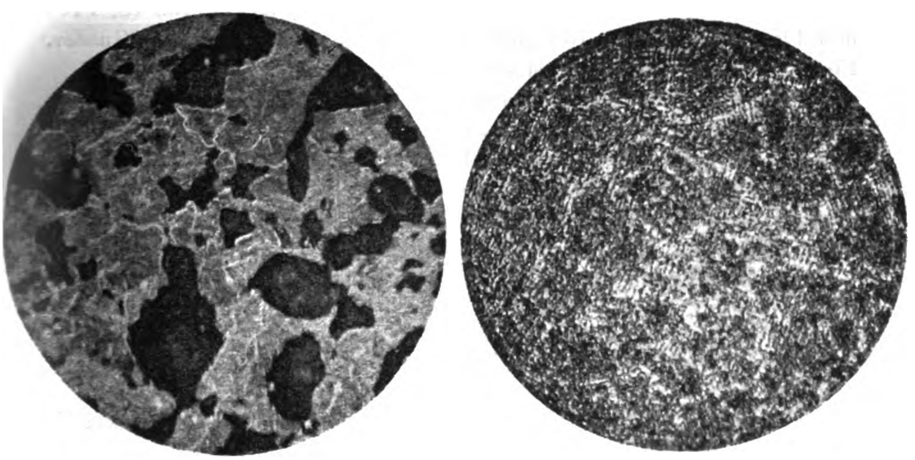


Fig. 142. Puddelkrystalle.

Fig. 143. Roheisen.

sind die dunklen Krystallkörper nur als kleine Anhäufungen vorhanden, in Fig. 128 sind sie etwa zur Hälfte mit Grundmasse gemengt, in Fig. 129 bildet die Grundmasse nur noch ein Netzwerk.

Endlich geben die Fig. 130 bis 132 (S. 138 und 139) Theile einer Panzerplatte; Fig. 130 die beim Gusse etwas erweichte und entkohlte Deckplatte, Fig. 131 und Fig. 132 Theile des gegossenen Flusseisens (der Stahllage).

Viel deutlicher trennen sich im Roheisen die beiden Eisenarten, wie Fig. 133 (S. 139) darstellt, welche das Bild eines seines Silicium- und Mangangehaltes beraubten (gefeinten) Eisens nach einem Schliffe wiedergiebt.

Wie vorher bei der Abbildung des Grossgefüges, seien auch hier der Vollständigkeit wegen in Fig. 134 und 135 (S. 139) die Bilder eines siliciumhaltigen Eisens (Fig. 134 Roheisen, Fig. 135 Gusseisen) wiedergegeben, aus denen die Krystallisirung des Eisens um die Grafitblätter erkennbar ist, und in Fig. 136 (S. 140) das Bild eines manganhaltigen Eisens (Weissstrahl), um die Anordnung des Krystalleisens zwischen den Mangansäulen zu zeigen.

In den folgenden Figuren ist die Zellenbildung, d. h. die Bildung grösserer Gruppen von Krystalleisenkörpern dargestellt. Auch sie sind sämmtlich Schliffen bei 15facher Vergrösserung durch Photographie entnommen.

Fig. 137 und 138 (S. 140) zeigen Cementstahl mit etwa 0,9 Proc. Kohlenstoff. Der Schliff zu Fig. 137 war geätzt, der zu Fig. 138 ungeätzt.

Dass nicht allein das Erhitzen und Kohlen (Cementiren), sondern auch eine Erhitzung mit Oxydation (Erzeugung schmiedbaren Gusses), selbst eine Erhitzung ohne Kohlung und Oxydation (Tempern) den gleichen Erfolg der Zellenbildung haben, zeigen die Fig. 139 (S. 140) und 140 (a. v. S.). Fig. 139 giebt das Kleingefüge schmiedbaren Gusses, Fig. 140 getemperten Stahlgusses.

Wie wenig die Zellenbildung vom Kohlenstoffgehalt abhängig ist, beweisen die Fig. 141 bis 143 (a. v. S.).

Fig. 141 ist das Bild eines Schliffes durch Tannenbaumkrystalle, Fig. 142 eines Schliffes durch Puddelofenkrystalle, Fig. 143 eines Schliffes durch langsam erstarrtes, dichtes Gusseisen. Die beiden ersten Proben haben fast gar keinen, die letzte über 3 Proc. Kohlenstoff.

Bei allen dreien ist die Zellenbildung deutlich sichtbar [1]).

Schlacke im Eisen.

Die Schlacke, welche dem Schweisseisen beigemengt ist und welche der Regel nach im doppelt geschweissten (packetirten) Feinkorneisen 1, im ebenso behandelten Sehneisen 1,5 bis 2 Proc., nach Howe [2]) im

[1]) In Fig. 141 und 142 sind die ganz dunklen Theile tiefer als in der photographirten Schliffebene liegende Hohlräume, welche natürlich nicht mit der Eisenmasse verwechselt werden dürfen. — [2]) Engineering and Mining Journal 1888, p. 177.



Kettenschweisseisen nach nordamerikanischen Prüfungen 0,19 bis 2,26, im Durchschnitt 0,90 Proc. beträgt, hat zwar einen erheblichen Einfluss auf das Grossgefüge des Eisens, einen viel geringeren aber auf das Kleingefüge. Man findet sie im Schliffe sehr leicht in den kleinsten Mengen, da sie durch die Aetzung schneller angegriffen wird und an ihrer Stelle Löcher und Risse zurücklässt.

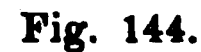
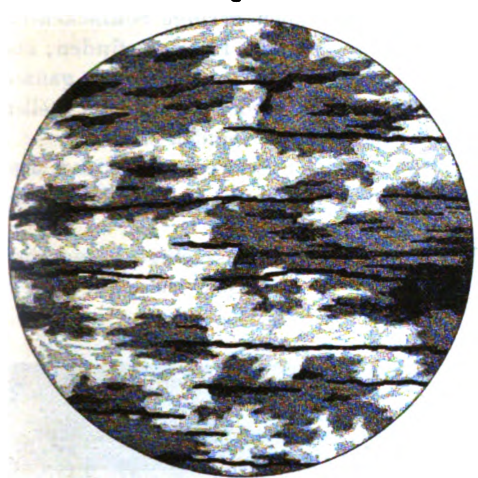


Fig. 144.



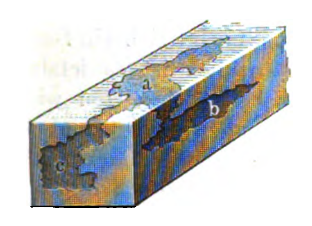
Sehneisen.

Bei ausgerecktem Schweisseisen zeigt sich die Schlacke auf der Schliffläche der Regel nach in Form von langen Strichen von bald grösserer oder geringerer Stärke, oder in Form von Umgrenzungen einzelner Bündel von Krystallkörpern.

Es ist ungemein schwierig, das Aussehen mikroskopischer Schliffe schlackenhaltigen, sehnigen Schweisseisens mit dem Grossgefüge des zerrissenen Metalls in Einklang zu bringen, und zwar um so schwieriger, je schlackenfreier die Proben sind.

Bei reichlicher Menge von Schlacken erscheint deutlich das Bild der Fig. 144 [1]). Man erkennt Schlacken nicht nur an den Schweissfugen verschiedener vorher getrennter Eisenstücke, sondern auch in den Theilen, welche offenbar demselben Luppenstücke entstammen, treten sie in Form von dünnen Bändern von sehr verschiedenen Abmessungen, daher auch in Form von Strähnen, welche so breit als hoch sind, auf.

Fig. 145.



Innerhalb der eigentlichen Eisenmasse umgeben sie aber jene eigenthümlichen Bündel, welche von allen Seiten durch Schlacke abgegrenzt sind. Die Bündel erscheinen in der Abbildung dunkler.

Howe [2]) bezweifelt die Richtigkeit dieser Beobachtung, obwohl er sich leicht durch Untersuchung irgend eines mikroskopischen Schliffes aus einem schlackenreichen (Rohschienen-)Eisen selbst hätte davon überzeugen können.

Es ist zwar nicht ausgeschlossen, dass ein solches Bündel (*a*), trotz-

---

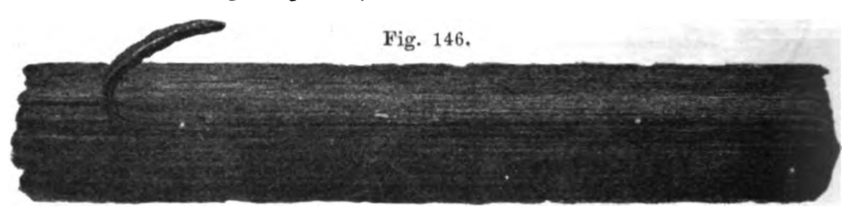
[1]) Beurtheilung des Eisens. Wien 1888. — [2]) Engineer. and Mining Journ. 1888, p. 177.

dem es an der Schliffläche ringsum abgegrenzt erscheint, in tiefer liegenden Stellen mit benachbarten Bündeln (*b* und *c*) zusammenhängt, wie Fig. 145 (a. v. S.) veranschaulichen möge; aber es ist dies doch nicht wahrscheinlich. Dies habe ich nach zahlreichen Beobachtungen bereits 1885 im Jahrbuche des Britischen Eisen- und Stahl-Institutes [1]) ausgesprochen. Auf die Festigkeit des Eisens haben geringe Schlackeneinmengungen, wie sie sich im technisch verwertheten Eisen vorfinden, nur einen mittelbaren Einfluss, da die Schlackentheile niemals den ganzen Querschnitt ausfüllen, sondern die Bündel stets wieder an anderen Stellen durch jene dem Flusseisen gleiche Grundmasse verbunden sind.

Der Irrthum Howe's entspringt aus der Verwechselung der dem Auge im Bruche sichtbaren Sehne mit dem Krystallbündel des mikroskopischen Schliffes.

Die einzelnen Sehnen, welche dem Auge im Grossgefüge namentlich nach der Anätzung (Fig. 146) kenntlich sind, lösen sich unter dem

Fig. 146.



Stark geätztes Sehneisen.

Mikroskope in Anhäufungen zahlreicher, in einer Längsaxe zusammengeschweisster Krystalle auf, welche mit den benachbarten Sehnen meist gar nicht verbunden, zuweilen, d. h. an einzelnen Stellen, aber an diese angechweisst sind.

Zwischen den Sehnenbündeln des Kleingefüges zeigt sich ein Gefüge, welches ganz an Flusseisen erinnert. Wahrscheinlich ist es letzteres, welches, beim Puddeln zuletzt erstarrend oder beim Schweissen wieder flüssig geworden, zwischen die eigentlichen Sehnen eindringt und dem Eisen eine grössere Festigkeit giebt, als nach den vielen Schlackenunterbrechungen angenommen werden sollte, Daher zeigt auch ein Schliff senkrecht zur Sehne keineswegs das lockere Gefüge, welches man nach dem Aussehen eines nach der Längsrichtung geschnittenen, angeätzten Stückes erwarten sollte.

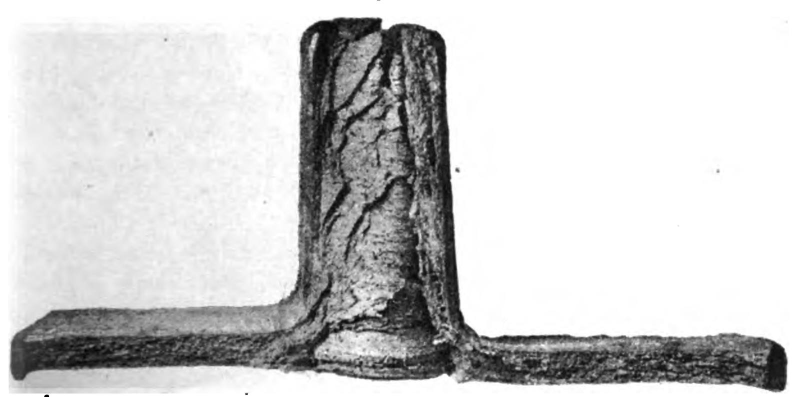
Je kohlenstoffärmer ein Eisen ist, um so leichter kann es Sehnen bilden, wenn Schlacke vorhanden ist, weil diese das Ineinanderdringen der einzelnen seitlich neben einander liegenden Körner um so mehr verhindert, je leichter dehnbar sie sind.

Ein sehniges Schweisseisen gleicht, wie bereits S. 117 ausgeführt wurde, einem Hanfseile, in welchem die einzelnen Fasern, statt durch

[1]) Journ. of the Iron and Steel Institute 1885, I, p. 193.

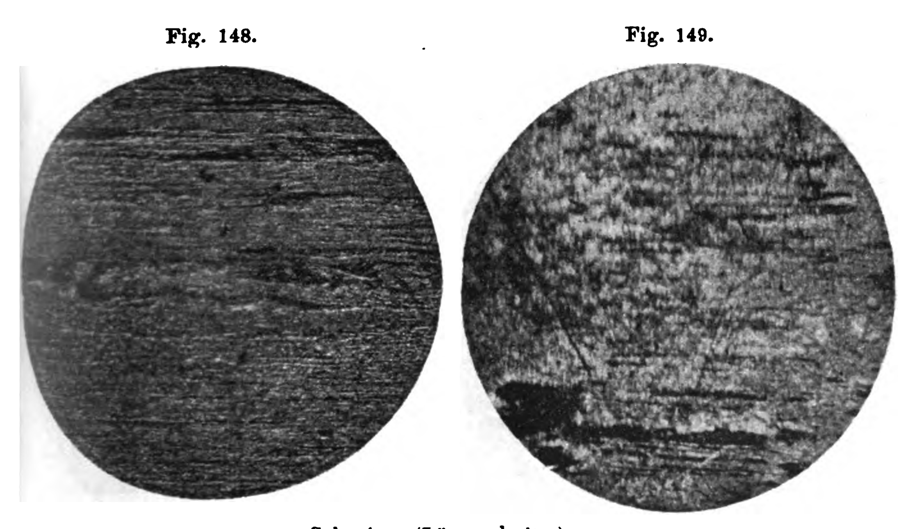
Luft, durch eine ganz schwache Schicht von Schlacke von einander getrennt sind. Meist besteht diese Schlacke nur aus Oxydoxydul. Grössere Schlackenmengen ziehen sich parallel der Streckrichtung als Fäden oder Platten durch die Masse. Wie die einzelnen Hanffasern von einander

Fig. 147.



getrennt sind und doch ein zusammenhängendes Seil geben, so ist es auch mit den Eisensehnen; es kommt noch hinzu, dass die Sehnen viel-

Fig. 148. Fig. 149.

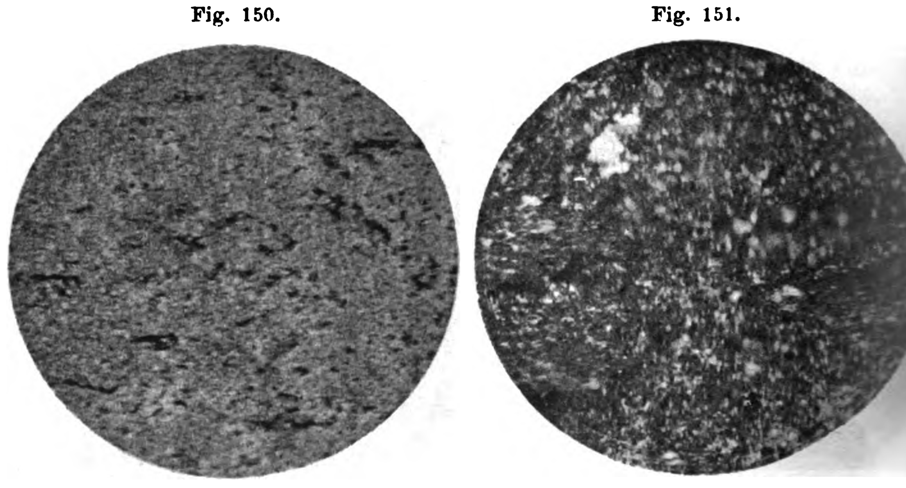


Sehneisen (Längsschnitte).

fach hakenförmig aufgebogen sind und so, den rauhen Oberflächen der Hanffaser gleichend, ihre gegenseitige Reibung vergrössern. Ein Unterschied zu Gunsten der Eisensehnen, gegenüber den Hanffäden, liegt darin, dass vielfach die Schlackendecken durchbrochen und an diesen

Stellen die Eisenkrystalle benachbarter Sehnen zusammengeschweisst sind. Der Beweis für diese Erscheinungen lässt sich schon durch Zerreissen

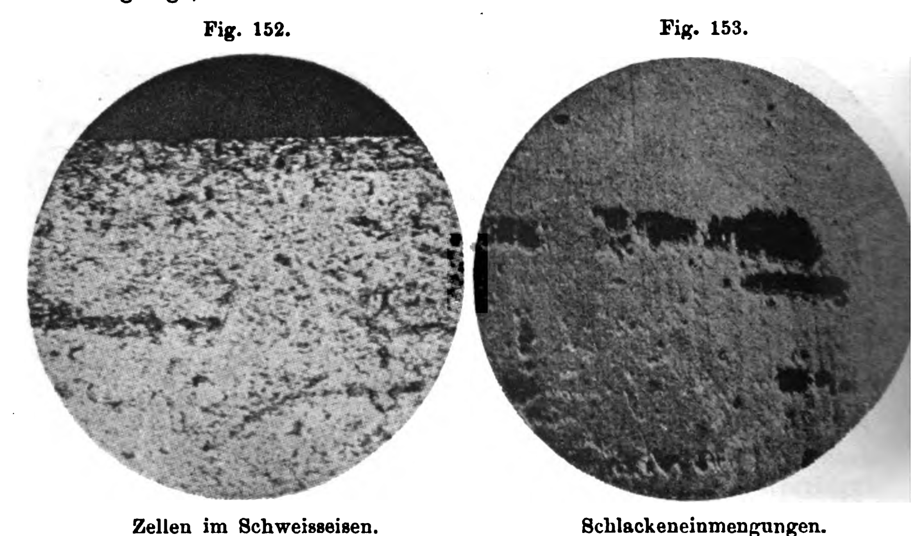
Fig. 150. Fig. 151.



Sehneisen (Querschnitte).

von Sehneisen in der Querrichtung, nach Art der Fig. 147 (a. v. S.) im Grossgefüge, führen.

Fig. 152. Fig. 153.

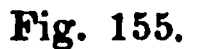


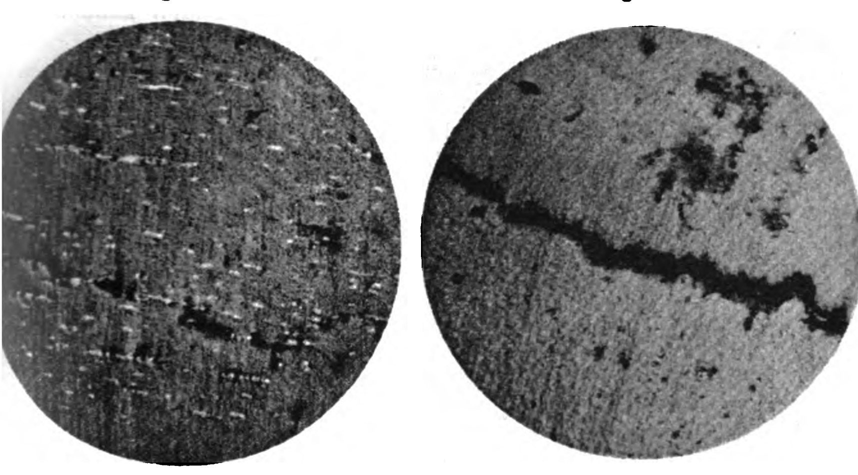
Zellen im Schweisseisen. Schlackeneinmengungen.

Das Kleingefüge des schlackenhaltigen, sehnigen Eisens ist aus den folgenden Figuren (Photographien nach Schliffen im Maassstabe von 15 : 1) ersichtlich.

Der allgemeine Eindruck des Sehneisens parallel zur Walzrichtung ergiebt sich aus Fig. 148 (S. 145), welches einen stark geätzten Schliff darstellt.

Fig. 154. Fig. 155.

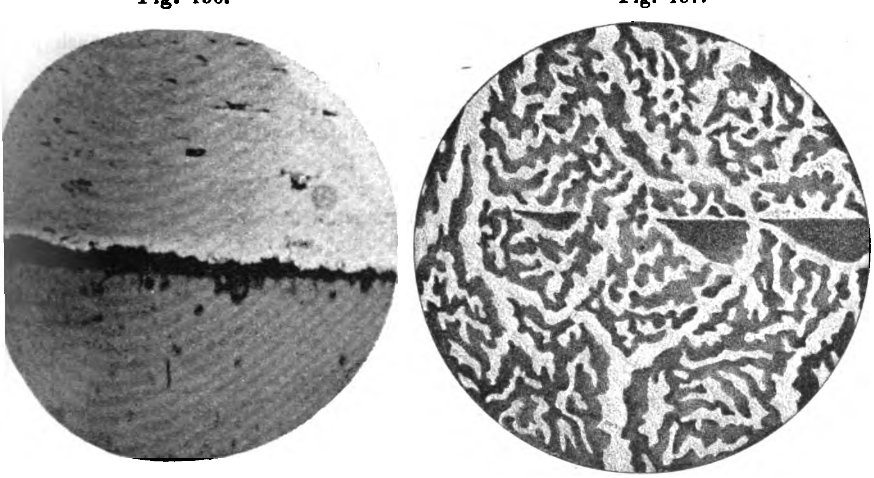




Schlackeneinmengungen. Schweissfuge.

Die zwischen den Schlackenstreifen eingelagerten, sich theilweise mit einander verbindenden Eisenkrystalle zeigt Fig. 149 (S. 145). Die

Fig. 156. Fig. 157.



Schweissfuge. Blasen im Flusseisen.

Krystalleisenverschmelzung ist namentlich im linken oberen Quadranten deutlich.

Der Querbruch eines Sehneisens, vollkommen eben geschliffen, ist aus Fig. 150 (S. 146), das Ansehen eines gleichen Bruches, der die herausgerissenen Fasern erkennen lässt, also nicht vollkommen abgeschliffen war, aus Fig. 151 (S. 146) zu ersehen.

Dass auch im Sehneisen eine Zellenbildung stattfinden könne, beweist Fig. 152 (S. 146).

Die verschiedenartige Einmengung von Schlacke in Sehneisen zeigen die Fig. 153 (S. 146) und Fig. 154 (S. 147), während Fig. 155 und Fig. 156 (S. 147) eine offen gebliebene Schweissfuge darstellen; und zwar ist bei den beiden letzteren der obere Theil Schweiss-, der untere Theil Flusseisen [1]).

Einfluss von Gasen auf das Kleingefüge des Eisens.

Die Gase, welche in festem Eisen eingeschlossen oder nach dem Erstarren oder bei der Wiedererwärmung entwichen sind, lassen Blasenräume zurück oder trennen die einzelnen Körner von einander.

Die Blasenräume sind selten, und dann nur in ganz kleinem Maassstabe, in den Krystallkörpern oder deren dendritischen Formen enthalten, fast ausnahmlos dagegen von der Grundmasse umschlossen, wie Fig. 157 (S. 147) zeigt, in der drei durch eine fast mathematisch gerade Linie nach einer Seite begrenzte Blasen zu sehen sind, welche von dem hell gehaltenen Homogeneisen umschlossen werden [2]). Dasselbe, was hier (nach einer Zeichnung) vom Flusseisen dargestellt ist, gilt ebenso vom Roheisen. Auch hier treten die Blasenräume der Regel nach in der Grundmasse auf.

Den Gasen ist daher vielleicht auch die Bildung der grossen Zellen und das lockere Gefüge geglühten, besonders verbrannten Eisens zuzuschreiben.

---

[1]) In Fig. 155 ist das Schweisseisen durch den Einfluss der Hitze flusseisenähnlich geworden. — [2]) Vergl. Beurtheilung des Eisens aus seinem Kleingefüge. Bergmannstag, Wien 1883. Tafel A.

Die Festigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Allgemeine Bezeichnungen.

Das in der Technik verwendete Eisen muss neben einer dem Zwecke entsprechenden Härte eine ausreichende Festigkeit besitzen.

Der Regel nach wird von jedem Eisen verlangt, dass es bei der Beanspruchung, welcher es im ungünstigsten Falle ausgesetzt wird, keiner dauernden Formveränderung unterliegt.

Man nennt diejenige Beanspruchung, bis zu welcher eine durch eine äussere Kraft veranlasste Formveränderung nach Aufhebung der Wirkung dieser Kraft wieder verschwindet, die Elasticitätsgrenze.

Bis zu der Elasticitätsgrenze ist die dann elastisch genannte Formveränderung nahezu proportional der Belastung, die darüber hinaus eintretende, bleibende oder dauernde Formveränderung ist dagegen annähernd proportional dem Ueberschuss der Belastung über diejenige, welche die Elasticitätsgrenze hervorgerufen hat.

Die Elasticitätsgrenze steht nicht absolut fest. Auch im elastischen Zustande erhält das Eisen bleibende Formveränderungen, welche mit der Annäherung an die Elasticitätsgrenze zunehmen, und nach Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze ist nur ein bestimmter, stetig wachsender Theil der Formveränderung bleibend.

Wird die Formveränderung eines Eisens graphisch dargestellt, so ist die elastische Formveränderung im Anfange nahezu eine gerade Linie, geht aber dann durch eine Curve in die bleibende Formveränderung über. Man pflegt denjenigen Punkt der Curve, dessen Tangente gegen die Abscissenaxen 45° einschliesst, als Elasticitätsgrenze anzusehen.

Ist Eisen über seine ursprüngliche Elasticitätsgrenze hinaus gestreckt worden und dann dem Einflusse der auf dasselbe einwirkenden Kraft entzogen, so verschiebt sich die Elasticitätsgrenze nach oben, und zwar beginnt diese Verschiebung schon während der Beanspruchung, wächst aber in der Zeit der Ruhe noch weiter.

Mit jeder Ausdehnung oder Zusammendrückung eines Eisenkörpers ist eine Querschnittsveränderung verbunden.

Das Verhältniss der Länge eines Stabes bei der Erreichung der Elasticitätsgrenze zu der Länge im ursprünglichen Zustande wird der Elasticitätscoëfficient genannt. Die Aenderung des Querschnittes bis zur Elasticitätsgrenze steht in einem bestimmten Verhältnisse zur Verlängerung. Je nachdem der Körper gestreckt oder zusammengedrückt wird, vermindert sich der Querschnitt (Querschnittsverminderung oder Contraction), oder er vergrössert sich (Ausbauchung).

Der verhältnissmässige Werth der Querschnittsverminderung oder Ausbauchung in der Normalen zur Verlängerung oder Verkürzung ist auf die Verlängerung oder Verkürzung der Längeneinheit λ bezogen $\frac{\lambda}{m}$, worin m eine wenig schwankende Constante ist (ungefähr 4 für Eisen).

Mit Elasticitätsmodul bezeichnet man diejenige Kraft, welche nöthig sein würde, um einen Stab vom Querschnitt $= 1$ um seine eigene Länge auszudehnen oder zusammenzudrücken. Der Elasticitätsmodul E ist $= \frac{P}{\lambda}$, wenn mit P die Zugbeanspruchung des Stabes von der Querschnitts- und Längeneinheit bezeichnet wird.

Diejenige Kraft, die der Verlängerung oder Verkürzung des Stabes bis zur Elasticitätsgrenze entspricht, heisst Tragmodul (Zug- oder Drucktragmodul).

Der durch eine äussere Zugkraft in der Längsrichtung eines Körpers hervorgerufene Widerstand bis zur Zerstörung (Zerreissung) heisst absolute oder Zugfestigkeit (Zerreissfestigkeit) des Materials; der ebenso durch eine Druckkraft hervorgerufene Widerstand bis zur Zerstörung (Zerdrückung) heisst rückwirkende oder Druckfestigkeit. Der Regel nach versteht man unter der einfachen Bezeichnung „Festigkeit“ die Zugfestigkeit.

Die Kraft, welche nöthig ist, um einen Körper zu zerreissen oder zu zerdrücken, ergiebt sich aus der Multiplication des Querschnittes (der Regel nach in Quadratmillimetern ausgedrückt) mit einem Coëfficienten, der diejenige Kraft angiebt, welche nöthig ist, um einen Stab von dem Querschnitt $= 1$ zu zerreissen oder zu zerdrücken. Dieser Coëfficient heisst Zug- oder Druckmodul.

Die zum Zerreissen eines Stabes nöthige mechanische Arbeit ist $= P\,(\frac{1}{2}\,\delta_1 + \alpha\,\delta_2)$, worin P die Kraft bedeutet, welche den Stab bei ruhiger Einwirkung zerreissen oder zerbrechen würde, δ_1 die elastische, δ_2 die bleibende Verlängerung oder Durchbiegung und α einen Coëfficienten, der zwischen $\frac{3}{4}$ und 1 liegt.

Da die Elasticitätsgrenze nicht genau festliegt, so pflegt man in der Praxis die Zerreissfestigkeit als Maass der Festigkeit überhaupt anzusehen und diese mit einem Sicherheitscoëfficienten zu multipliciren, um die zulässige Belastung zu erhalten.

Die Festigkeit steht der Regel nach in einem umgekehrten Verhältnisse zu der Zähigkeit des Materials. Diese letztere ermittelt man durch

die Biegung, welche ein Material bei Schlag oder Druck verträgt, ohne zerstört zu werden, oder durch die Verlängerung oder durch die Querschnittsverminderung, welche es beim Zerreissen erlitten hat. Die Biegung misst man als bleibenden verticalen Abstand zwischen den Auflagepunkten und der grössten Durchbiegung. Verlängerung und Querschnittsverminderung werden in Procenten von der ursprünglichen Länge und von dem ursprünglichen Querschnitte ausgedrückt.

Festigkeit und Zähigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Die Festigkeit des Eisens wächst bis zu einer Grenze von etwa 2 Proc. mit dem Kohlenstoffgehalte und nimmt dann schnell bis zum Maximalkohlenstoffgehalte ab.

Die Zähigkeit des Eisens nimmt mit der Abnahme an Kohlenstoff gleichmässig zu.

Im allgemeinen geben folgende Zahlen die Zerreissfestigkeit in Kilogrammen auf 1 qmm bei einfacher Stabform.

Gusseisen		23 kg
Stahl	Fluss (Tiegel)	80 „
	Fluss (Flammofen)	70 „
	Fluss (Birne)	60 „
	Schweiss (Puddel)	50 „
Schmiedeisen	Fluss (Flammofen)	48 „
	Fluss (Birne)	45 „
	Schweiss (Puddel)	36 „
	Schweiss (Puddel, kohlenarm)	30 „

Im einzelnen finden ungemein grosse Abweichungen statt, welche allerdings der Regel nach auf die verschiedenartige Zusammensetzung des Eisens, bezüglich anderer Elemente als Kohlenstoff zurückzuführen sind.

Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt, und zwar sind hierbei die Angaben von Gottgetreu [1]), Grashof [2]), Thurston, Howe [3]) und anderen [4]) benutzt [5]).

Hierbei ist Z = Zug in kg auf 1 qmm, D = Druck in Vielfachen von Z [6]).

---

1) Physische und chemische Beschaffenheit der Baumaterialien 2, 1881. — 2) Festigkeitslehre. — 3) Engineering and Mining Journ. 1887, April, p. 241. — 4) Vergl. auch Stahl und Eisen 1889, Nr. 5, S. 349. Die für die Technik wichtigeren Zahlen für besondere Eisenarten werden erst weiter unten mitgetheilt werden. — 5) Da ein Quadratzoll engl. = 6,4513 qcm, ein Pfund engl. = 0,4536 kg ist, so ist die Spannung von einem Pfund pro Quadratzoll engl. = 0,000703 kg auf 1 qmm. — 6) Z. B. $5^1/_2$ heisst $5^1/_2$ Z.

Material	Z: Heinzerling	Z: Redtenbacher	Z: Minimalfestigkeit f. Eisenbahnmaterial	Z: Minimalfestigkeit für Baumaterial	Material	D: Heinzerling	D: Redtenbacher
Gusseisen	14,5	10 bis 13	12	12	Gusseisen	$5\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$
Stahl, Tiegel	100,0	100,0	60	50	Stahl, Tiegel	$\frac{7}{8}$	—
Stahl, anderer	80,0	75,0	45	40	Stahl, anderer		
Schmiedeeisen, Draht	64,6	70,0	40	45	Schmiedeeisen, Draht	$\frac{4}{5}$	$\frac{4}{5}$
Schmiedeeisen, Stäbe	40,4	33 bis 43,5	40	35	Schmiedeeisen, Stäbe		
Schmiedeeisen, Blech, längs	36,3	—	36	36	Schmiedeeisen, Blech, längs		
Schmiedeeisen, Blech, quer	33,0	—	33	30	Schmiedeeisen, Blech, quer		

Gatewood giebt folgenden Zusammenhang (innerhalb des schmiedbaren Eisens) zwischen Festigkeit und Kohlenstoff an:

Kohlenstoff in Procenten	Festigkeit (Z) kg auf 1 qmm	Kohlenstoff in Procenten	Festigkeit (Z) kg auf 1 qmm
0,1 bis 0,2	45,7	0,7 bis 0,8	76,3
0,2 „ 0,3	49,2	0,8 „ 0,9	82,2
0,3 „ 0,4	53,4	0,9 „ 1,0	82,2
0,4 „ 0,5	58,3	1,0 „ 1,1	70,3
0,5 „ 0,6	64,0	1,1 „ 1,2	42,2
0,6 „ 0,7	70,3		

Hiernach läge also das Maximum nicht bei 2 Proc., wie gewöhnlich angenommen wird, sondern bei 0,9 Proc. Kohlenstoff.

Thurston giebt die Formel $Z = 42{,}2 + 49{,}2\ C$ Zugfestigkeit in Kilogramm pro Quadratmillimeter, worin C die Procente von Kohlenstoff bedeutet, für harten, und $35{,}1 + 42{,}2\ C$ kg pro Quadratmillimeter für geglühten Stahl [1]).

Howe glaubt folgende Grenzen annehmen zu dürfen:

Kohlenstoff in Procent		0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00	1,30
Zugfestigkeit	ob. Grenze	46,4	49,2	52,7	56,2	63,3	70,3	77,3	84,4	105	119	81
	unt. Grenze	35,1	35,1	38,7	42,2	45,7	49,2	52,7	56,2	63	63	63

Hiernach läge das Maximum bei 1,00 Proc. Kohlenstoff.

Noch mehr als die absolute Festigkeit schwankt die Dehnbarkeit, gemessen an der Verlängerung (auf 200 mm) [2]).

Im allgemeinen nimmt die Dehnung bis 0,2 Proc. Kohlenstoff etwas, dann bis 0,5 Proc. stärker, nachher wieder langsamer ab. Hierauf gründet **Howe** die Formeln für die Dehnbarkeit E:

1) $$E = 33 - 60\,(C^2 + 0{,}1)$$

und

2) $$E = 12 - 11{,}9^2 \sqrt{C - 0{,}5},$$

[1])
$$T = 60\,000 + 70\,000\ C$$
und $$T = 50\,000 + 60\,000\ C$$
für englische Pfunde auf englische Quadratzolle.

[2]) 200 bis 203 mm ist das gewöhnlich benutzte Längenmaass, jedoch kommen, namentlich bei älteren Angaben, auch erheblich grössere, bei neueren Angaben auch erheblich kleinere Grundmaasse vor.

worin C wieder die Kohlenstoffprocente bedeutet. Formel 1) soll für Eisen unter 0,5, Formel 2) für solches von 0,5 bis 1,0 Proc. Kohlenstoff anwendbar sein.

Howe zieht folgenden Vergleich der thatsächlichen durchschnittlichen und der berechneten Dehnung [1]):

Kohlenstoff in Proc.		0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
Dehn. in Proc.	nach der Formel .	26,4	24,6	21,6	17,4	12,0	6,48	5,04	4,08
	obere Grenze (im Gebrauche) . .	29,6	25,2	23,0	21,0	—	10,0	7,5	6,0
	untere Grenze (im Gebrauche) . .	17,5	15,0	12,0	—	7,5	—	2,5	1,5

Nach Deshayes würde die Formel 42 bis 56 C passen.

Kerpely [2]) führt folgende Ergebnisse an, welche Flammofenflusseisen von Terrenoire (I) und Reschitza (II) betreffen:

	Kohlenstoff in Procent. [3])	Festigkeit kg auf 1 qmm	Elasticitätsgrenze kg auf 1 qmm	Dehnung in Procent. auf 200 mm
I.	0,15	36,4	18,2	32,3
	0,49	48,0	23,0	24,8
	0,71	68,2	30,8	10,0
	0,88	73,2	32,8	8,4
	1,05	86,0	39,5	5,2
II.	0,12	40,17	20,10	31,0
	0,28	49,58	23,58	28,6
	0,50	54,44	23,58	23,8
	0,75	69,79	25,70	17,3
	1,00	77,85	28,06	2,7
	1,15	60,35	36,06	—

Der Elasticitätsmodul schwankt innerhalb der beiden Hauptarten des kohlenstoffhaltigen Eisens sehr wenig. Er beträgt bei Guss-

[1]) 8 Zoll = 203,2 mm, in Deutschland ist das übliche Maass 200 mm.

[2]) Eisen und Stahl auf der Weltausstellung zu Paris 1878.

[3]) Eisen Nr. I hatte einen Mangangehalt von 0,20 bis 0,26 und einen Phosphorgehalt von 0,04 bis 0,07.



eisen 10000, bei schmiedbarem Eisen zwischen 19000 und 24000, der Regel nach 21000 bis 23000. Einige Schwankungen mögen bei etwa 0,3 bis 0,35 Proc. Kohlenstoff vorkommen, zwischen welcher Grenze der aufänglich mit dem Kohlenstoffgehalt etwas steigende Elasticitätsmodul wieder sinkt.

Von erheblichem Einfluss ist die Erzeugungsart auf die Elasticitätsgrenze, welche für Zug im stark bearbeiteten Flusseisen am höchsten (50 kg für 1 qmm bei Flussstahldraht) liegt.

Folgende Zahlen geben etwa den Durchschnitt an:

Gusseisen		12
Schweissschmiedeisen	Stäbe	15
	Bleche	17
Flussschmiedeisen	Stäbe	20
	Bleche	21
Schweissstahl	Stäbe	22
Flussstahl	Stäbe	33
	Draht	50

Für Druck liegt die Elasticitätsgrenze ebenfalls am höchsten im Flusseisen (20 bis 21), während Schweisseisen 12, Gusseisen 14 kg aufzuweisen hat.

Die Druckfestigkeit (Zerdrückungsfestigkeit) wächst mit dem Kohlenstoff besonders schnell zwischen 0,3 und 0,6 Proc., und nimmt im Gusseisen wieder ab; sie ist grösser im Flusseisen (durchschnittlich 100 kg auf 1 qmm), als im Schweisseisen (durchschnittlich 80 kg) und im Gusseisen (90 kg).

Die Festigkeitseigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens sind so wesentlich von der Art der Herstellung (Gusseisen, Flusseisen, Schweisseisen) und von der Art der Bearbeitung (Gussstücke, gehämmerte und gewalzte Stäbe, Bleche, Drähte) abhängig, dass schon allein dadurch bei vielen abweichenden Ergebnissen verschiedene Unterstufen erklärbar sind. Oft kleine Mengen fremder Elemente ändern ausserdem erheblich die Festigkeitseigenschaften des reinen kohlenstoffhaltigen Eisens ab.

Hinsichtlich der Festigkeit von Schweisseisen und Flusseisen gilt im allgemeinen, dass bei gleichem Kohlenstoffgehalte Flusseisen eine grössere Festigkeit besitzt. Dies erklärt sich aus der Freiheit von Schlacke [1]).

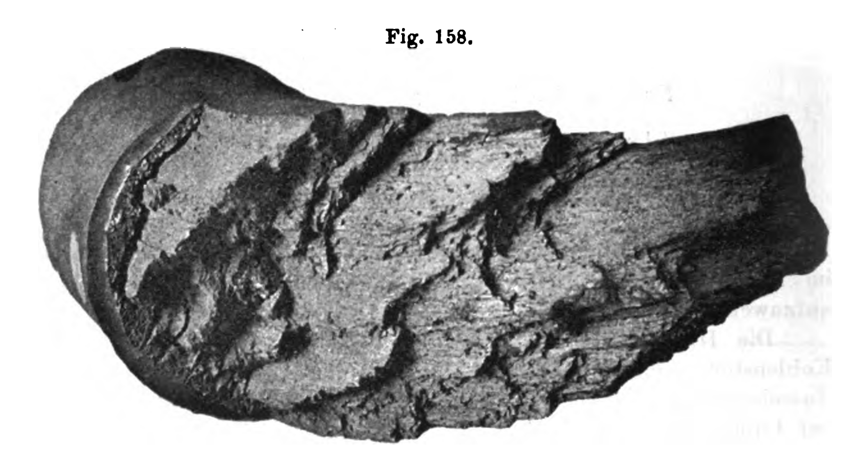
Innerhalb des Schweisseisens wächst die Festigkeit, der allgemeinen Regel folgend, mit dem Kohlenstoffgehalte. Aus diesem Grunde ist ein Schweissstahl fester als ein Feinkorneisen, ein Feinkorneisen fester als ein Sehneisen, während sich die Dehnbarkeit umgekehrt verhält.

Aus demselben Grunde kann daher irgend ein Einfluss, welcher ge-

[1]) Unter Schlacke müssen alle die Eisenkrystalle trennenden fremden Bestandtheile, d. h. sowohl einfache Silicate, als an Eisenoxydoxydul reiche Silicate, als auch freies Eisenoxydoxydul verstanden werden.

eignet wäre, ein sehniges Gefüge in ein körniges umzuwandeln, ohne eine chemische oder andere physikalische Veränderung hervorzurufen, an Festigkeit, Elasticitätsgrenze, Dehnbarkeit nichts ändern. Anders verhält es sich, wenn durch irgend einen Einfluss gleichzeitig der Zusammenhang gelockert wird. Die Erhitzung eines Eisens bis über die Temperatur *W* unter Zutritt von Luft bewirkt ein Eindringen des Sauerstoffs und eine Oxydation der Körneroberfläche, welche den Zustand des verbrannten Eisens hervorruft; Erschütterungen, deren Maximalschwingungen die Elasticitätsgrenze überschreiten, lockern die Körner von einander oder zerstören die Sehnen und führen zum Bruche.

Fig. 158.



Verschobene Sehnenbündel.

Während die Festigkeit des Eisens mit seinem Gehalte an Schlacke abnimmt, weshalb Schweisseisen weniger fest als Flusseisen ist, wächst die Dehnbarkeit mit dem Schlackengehalte, so lange letzterer mässige Grenzen (1 Proc.) nicht überschreitet.

Dass ein Sehneisen eine grössere Dehnbarkeit als ein Korneisen von gleichem Kohlenstoffgehalte besitzt, erklärt sich aus der Verschiebbarkeit der Sehnen und Sehnenbündel gegen einander, ohne dass doch schon der Zusammenhang aufgehoben würde. Oft findet sich das folgende Bild, Fig. 158, an einem aufgerissenen Sehnenstück, d. h. eine thatsächliche Trennung der Sehnenbündel in der Längsrichtung.

Dass, wie manche glauben, die Sehne erst beim Bruche entstehe, ist leicht zu widerlegen. Die Abbildung (Fig. 146, S. 144) eines ungebrochenen, angeätzten Sehneisens beweist deutlich das Bestehen der fertigen Sehne in dem einfach ausgestreckten Eisen.

Einfluss der mechanischen Bearbeitung auf die Festigkeitseigenschaften des Eisens.

Bearbeitung im erhitzten Zustande. Durch mechanische Bearbeitung im erhitzten Zustande wird die Festigkeit des wieder abgekühlten Eisens um so mehr gesteigert, je kohlenstoffärmer es ist.

Die Dehnbarkeit wird durch die Bearbeitung nicht erheblich verändert, nimmt im allgemeinen aber mit der Zunahme der Festigkeit ab.

Die Festigkeit und Dehnbarkeit des Roheisens lässt sich durch Bearbeitung im erhitzten Zustande fast gar nicht verändern, die des Schmiedeisens sehr erheblich. Die Festigkeitseigenschaften des Roheisens bei seiner Verwendung zu Gusswaare lassen sich daher, wenn von chemischer Veränderung abgesehen werden soll, nur durch Erzielung grösserer Dichtigkeit (Umschmelzen oder schnelles Abkühlen) erhöhen. Es kann hierdurch die Festigkeit von 4 kg auf 24 kg für 1 qmm Querschnitt gebracht werden. Gleichzeitig nimmt hierbei die Zähigkeit ab, aber dieselbe ist auch bei geringster Festigkeit so klein, dass sie praktisch nur selten in Betracht kommt.

Ueber das Maass der Zunahme an Festigkeit und Abnahme an Dehnbarkeit im schmiedbaren Eisen hat Brauns einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse die folgende Tabelle enthält [1]):

Nach dem Ausschmieden um Procente des ursprünglichen Querschn.		Festigkeit in Kilogramm auf 1 Quadratmillim.	Dehnung in Procent. 200 mm	Querschnittsverminderung in Procenten des urspr. Querschnitts
I.	65	48,1	21,7	42,5
	85	51,0	20,7	44,1
	90	52,0	19,5	42,0
	95	55,6	18,0	40,8
II.	65	47,1	22,3	47,0
	85	48,6	17,0	49,0
	90	51,0	20,0	40,6
	95	51,3	22,0	48,1

Bei diesen und bei weiteren Proben ergab sich für die Querschnittsverminderung niemals ein regelmässiges Verhältniss; auch für die Dehnung ist nur eine verhältnissmässig geringe regelmässige Abnahme bei I. festzustellen.

Härten erhöht die Festigkeit, erweitert die Elasticitätsgrenze und vermindert die Dehnbarkeit.

[1]) Stahl und Eisen 1883, S. 4, mitgetheilt nach den von Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 655, gezogenen Durchschnittszahlen der geprüften Gruppen.

Art des Eisens	Herdfrisch (gewalzt)	Flammofen [1]) (gewalzt)	Bessemer (Blech)	Puddel (gewalzt)	Bessemer (gehämmert)	Flammofen [2]) (gewalzt)	Tiegel (gewalzt)	Tiegel (gewalzt)
Kohlenstoffgehalt in Proc.	0,07	0,15	0,2	0,2	0,33	0,49	0,69	1,22
1. Zerreissfestigkeit (kg auf 1 qmm).								
Roh	32,9	36,4	42,6	34,0	50,2	48,0	72,8	101,7
Geglüht und langsam abgekühlt	31,5	46,8	38,2	32,9	36,0	71,0	96,1	65,5
Geglüht und in Wasser abgelöscht	44,3	50,4	63,5	48,5	56,2	78,2	76,6	137,0
2. Dehnung (Procente).								
Roh	21,2	32,3	26,9	19,1	6,0	24,8	11,3	4,5
Geglüht und langsam abgekühlt	24,0	23,7	31,6	—	19,0	12,5	2,0	—
Geglüht und in Wasser abgelöscht	8,0	18,2	15,7	6,2	13,0	7,0	3,0	1,1
3. Elasticitätsgrenze (kg auf 1 qmm).								
Roh	—	18,2	21,5	—	—	23,0	—	—
Geglüht und langsam abgekühlt	—	31,4	18,4	—	—	46,4	—	—
Geglüht und in Wasser abgelöscht	—	33,1	24,3	—	—	49,3	—	—

[1]) 0,21 Proc. Mangan. — [2]) 0,20 Proc. Mangan.

Anlassen mindert, Ausglühen hebt die durch das Härten gewonnenen Eigenschaften in dem gleichen Maasse wieder auf, wie sie entstanden waren.

Ein aus der Temperatur *W* gehärteter Stab wird daher durch Ausglühen bei derselben Temperatur *W* seine ursprünglichen Eigenschaften wieder gewinnen; ein aus einer Temperatur zwischen *V* und *W* gehärteter Stab kann durch Ausglühen auf *W* die dem langsam aus dieser Temperatur abgekühlten Eisen zukommenden Eigenschaften gewinnen.

Die Einwirkung des Härtens auf die Festigkeitseigenschaften ist naturgemäss beim Stahl am hervortretendsten.

Der Zusammenhang derselben mit dem Kohlenstoffgehalt geht aus den in der Tabelle auf Seite 158 gegebenen Beispielen [1]) nur sehr unvollständig hervor. Die Proben sind nicht gleichartig genug gewesen, um sichere Schlüsse auf deren Verhalten gründen zu können.

Versuche [2]), welche mit annähernd gleich zusammengesetztem Flammofenflusseisen von 0,22 bis 0,32 Proc. Silicium, 0,67 bis 0,77 Proc. Mangan und 0,07 bis 0,08 Proc. Phosphor bei wechselndem Kohlenstoffgehalte vorgenommen wurden, ergaben bei:

Kohlenstoffgehalt in Procenten	0,28	0,46	0,87
1. Zerreissfestigkeit (kg auf 1 qmm).			
Roh	45,7	52,2	60,5
Nach dem Ablöschen in Oel und darauf folgendem Ausglühen . . .	49,3	56,0	82,4
2. Dehnung (Procente).			
Roh	8,8	3,5	1,4
Nach dem Ablöschen in Oel und darauf folgendem Ausglühen . . .	21,4	16,9	3,0
3. Elasticitätsgrenze (kg auf 1 qmm).			
Roh	20,7	25,2	37,8
Nach dem Ablöschen in Oel und darauf folgendem Ausglühen . . .	28,8	30,3	47,8

[1]) Dieselben sind Ledebur's Zusammenstellung (Eisenhüttenkunde, S. 657) nach Akerman, On hardening iron and steel, entnommen und nach dem Kohlenstoffgehalte geordnet. — [2]) Nach Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 658.

Ueber den Einfluss des Glühens und Verbrennens auf die unter dem Mikroskop ersichtlichen Erscheinungen des Kleingefüges vergleiche man den Abschnitt: Eisen und Sauerstoff.

Wiederholte Beanspruchung. Für wiederholte Beanspruchung des Eisens gelten (nach Wöhler) folgende Gesetze:

1. Der Bruch erfolgt bereits bei einer kleineren specifischen Spannung, als diejenige ist, welche das Eisen bei ruhender Belastung verträgt.
2. Die Anzahl der zum Bruche erforderlichen Beanspruchungen ist um so grösser, je kleiner hierbei bei constanter Minimalspannung die Maximalspannung ist.
3. Die Anzahl der zum Bruch erforderlichen Beanspruchungen ist um so grösser, je grösser bei constanter Maximalspannung die Minimalspannung ist.
4. Ohne Erreichung einer unteren Grenze (Arbeitsfestigkeit) durch die Maximalspannung tritt bei gegebener Minimalspannung ein Bruch nicht ein.
5. Die Arbeitsfestigkeit A ist um so grösser, je grösser die Minimalspannung C ist. Sie ist:

	Für Zug	Für Druck
Für Schmiedeeisen	$0{,}55\,Z + 0{,}45\,C$	$0{,}64\,D + 0{,}36\,C$
Für Stahl . . .	$0{,}44\,Z + 0{,}56\,C$	$0{,}38\,D + 0{,}62\,C$

worin Z die Zug-, D die Druckfestigkeit bedeuten.

Einfluss der Temperatur. Die sämmtlichen bisher angeführten Zahlen beziehen sich auf das Verhalten des Eisens bei gewöhnlichen Temperaturen. Thatsächlich machen hierbei auch wenige Grade, wie sie in den Versuchsräumen vorzukommen pflegen, keinen nachweisbaren Unterschied.

Im allgemeinen nimmt aber mit zunehmender Temperatur die Dehnbarkeit zu, die Elasticitätsgrenze ab, bis im flüssigen Zustande eine unendlich grosse Dehnbarkeit und eine unendlich kleine Elasticitätsgrenze erreicht ist.

Die Festigkeit dagegen scheint sich bei steigender Temperatur erst dann erheblich zu verringern, wenn 200° C. erreicht sind.

Die wenigen Versuche, welche über diesen Gegenstand bestehen, sind von Styffe für tiefe Kältegrade, von Kollmann, Howard und Martens für hohe Hitzegrade ausgeführt worden.

Die Ergebnisse der Kollmann'schen Untersuchung[1]) waren folgende: (S. Tab. a. f. S.)

Hiernach lag die grösste Zähigkeit in allen Fällen zwischen 400 und 500°, während die Festigkeit beständig abnahm, und zwar am schnellsten zwischen 300 und 500°. Den steilsten Abfall hatte das Flusseisen.

---

1) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1881, S. 590 und Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 659.

1. Sehniges Schweisseisen

(0,10 Proc. Kohlenstoff, 0,34 Proc. Phosphor).

Temperatur nach Celsius	Bruch-belastung kg auf 1 qmm	Dehnung in Procenten
20	37,5	16
133	37,0	24
245	35,0	31
410	27,0	45
510	11,1	37
610	7,0	23
730	5,0	45
810	4,0	20
1080	1,2	5

2. Feinkörniges Schweisseisen

(0,12 Proc. Kohlenstoff, 0,20 Proc. Phosphor, 0,11 Proc. Silicium, 0,14 Proc. Mangan).

Temperatur nach Celsius	Bruch-belastung kg auf 1 qmm	Dehnung in Procenten
20	40,0	20
440	28,2	58
500	17,6	52
1080	2,3	7

3. Bessemerflusseisen

(0,23 Proc. Kohlenstoff, 0,30 Proc. Silicium, 0,09 Proc. Phosphor, 0,86 Proc. Mangan, 0,50 Proc. Schwefel).

Temperatur nach Celsius	Bruch-belastung kg auf 1 qmm	Dehnung in Procenten
20	59,6	14
410	31,9	80
500	20,0	100
1080	3,3	11

Untersuchungen, welche bereits früher von Fairbairn in England und dann im Franklin-Institute in Nordamerika angestellt waren, hatten für Schmiedeisen das Ergebniss gehabt, dass die Festigkeit bis zu etwa 200° stieg und dann erst abfiel, am schnellsten ebenfalls wieder zwischen 300 und 500°, während Versuche, welche auf Anlass der britischen Admiralität angestellt waren, für Stahl und Schmiedeisen ein Anwachsen der Festigkeit noch zwischen 200 und 300° angezeigt hatten [1]).

Styffe's Versuche in Schweden bewiesen ebenfalls ein Ansteigen der Festigkeit bis gegen 200°.

Howard fand bei Versuchen im Watertown-Arsenal, dass die Festigkeit von Flusseisen sich von 18° C. (0° Fahrenheit) bis zu einem Minimum zwischen 100 und 200° vermindere und zwar bei kohlenstoffärmerem Material schneller, dass aber dann die Festigkeit wieder bis zu einem Punkte zwischen 200 und 350° steige, während die Elasticitätsgrenze mit dem Wachsen der Temperatur sinke [2]).

In neuester Zeit sind auf Anregung des Verfassers vom Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses und dem Verein deutscher Eisenhüttenleute gemeinschaftlich Versuche mit erhitztem Eisen in der Kgl. preuss. Versuchsanstalt in Berlin veranlasst worden, welche noch fortgesetzt werden sollen.

Die bisherigen Versuche umfassten drei Flusseisenarten und hatten folgende Ergebnisse.

1) Das im kalten Zustande festere Eisen bleibt auch im erhitzten Zustande fester.

2) Die Spannungen an der Zerreissgrenze nehmen von — 20 bis + 50° erheblich ab und erreichen ihren höchsten Werth bei 200 bis 250°; die Spannungen an der Streckgrenze (Elektricitätsgrenze) sinken annähernd proportional zum Erhitzungsgrade; die Spannungen an der Proportionalitätsgrenze (Beginn der bleibenden Formänderung) steigen mit wachsender Wärme von — 20 bis + 20°, fallen dann bis 100°, erreichen bei 200° ein zweites, höher als das erste liegendes Maximum und sinken dann schnell.

3) Die Dehnung nimmt von —20 bis + 20° zu, fällt dann stark und erreicht den kleinsten Werth bei 130 bis 300° (nach verschiedenen Ergebnissen mit verschiedenen Materialien).

4) Die Querschnittsveränderung, welche bei härterem Material geringer ist, als bei weichem, sinkt nach anfänglich geringem Steigen bis zum kleinsten Werthe bei 300° und steigt dann wieder schnell.

Die Versuche, über welche der Leiter der Versuchsanstalt, Martens, berichtet hat, schliessen sich also mehr den älteren Ergebnissen, als denen von Kollmann an, indem sie ein anfängliches Wachsen der Festigkeit beim Erwärmen bis 200° bestätigen [3]).

---

[1]) Zeitschr. deutsch. Ingenieure 1883, S. 127. — [2]) Iron and steel 1889, S. 460. — [3]) Stahl und Eisen 1890, S. 843; Mittheilungen aus den Kgl. Versuchsanstalten IV, 1890; Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1886.

Einfluss von Beizen und Rosten. Die Erledigung der Frage, welchen Einfluss auf die Festigkeit des Eisens Beizen und Rosten haben könne, ist durch Versuche, welche vom Professor Ledebur begonnen und auf dessen Anregung in der Kgl. Versuchsanstalt in Berlin fortgesetzt worden sind, ausreichend bewirkt. Bei einer Beurtheilung des Einflusses muss naturgemäss von einer Substanzverminderung abgesehen werden, d. h. das Ergebniss kann stets nur auf das Metall selbst bezogen werden.

Das Beizen des Eisens mit Säuren verringert hiernach etwas die Biegungsfestigkeit, nicht aber die Zugfestigkeit. Ebenso wenig Einfluss hat das Rosten. Längeres Liegen an trockenen Orten hebt auch diese geringe Verminderung der Festigkeit wieder auf.

Der Einfluss des Beizens ist um so geringer, je stärker der Querschnitt des gebeizten Eisens und je schwächer die Beizsäure war.

Der Einfluss ist auf Gusseisen am geringsten, auf Flusseisen am grössten.

Magnetismus und Elektricität.

Magnetismus.

Die durch ihren Kohlenstoff verschiedenen Eisenarten zeigen auch ein verschiedenes magnetisches Verhalten.

Je mehr Härtungskohle ein Eisen besitzt, um so höher ist seine Coërcitivkraft, d. h. um so mehr ist das Eisen geeignet, den ihm ertheilten Magnetismus zurückzuhalten, oder um so höher ist dessen Sättigungsgrad für Magnetismus.

Kein Eisen ist gänzlich frei von Coërcitivkraft, auch das kohlenstoffärmste Eisen hält vielmehr nach Aufhören der magnetisirenden Wirkung etwas Magnetismus zurück.

Der Unterschied des zurückgehaltenen (remanenten) und des vorübergehenden (temporären) Magnetismus ist indessen zwischen gehärtetem Stahl und weichem Eisen sehr bedeutend.

So wuchs z. B. nach Wiedemann's Versuchen [1]) mit steigender Stärke des magnetisirenden galvanischen Stromes der remanente Magnetismus in Procenten des Gesammtmagnetismus im weichen Eisen nur von 3,7 bis 12 Proc., unter gleichem Einflusse [2]) im harten Stahl dagegen von 9,5 bis 50 Proc.

Da die Menge des Härtungskohlenstoffs allein den Sättigungsgrad mit remanentem Magnetismus bedingt, so wirken alle Einflüsse abmindernd, welche Carbidkohlenstoff ausscheiden, vor allem also das Anlassen.

Vergleichszahlen für den Sättigungsgrad mit remanentem Magnetismus hat Müller ermittelt [3]). Hierbei ist harter Stahl mit 1000 eingesetzt und weiches Eisen mit 0, wennschon letzteres niemals ganz frei von remanentem Magnetismus ist:

Schmiedeeisen	0	Angelassener Stahl . .	952
Gusseisen	175	Harter Stahl	1000 [4]).
Ausgeglühter Stahl . .	465		

[1]) Mousson, Physik III (3. Aufl.), S. 98. — [2]) Stärke = 14 bis 92. — [3]) Mousson S. 105. — [4]) Nach den Beobachtungen von Ewing und Low (Beiblätter zu den Ann. d. Physik u. Chemie 1889, III, S. 186) scheint Gusseisen bezüglich der magnetischen Induction über Stahl zu stehen, was mit Rücksicht auf den geringeren Gehalt an Härtungskohle nicht erklärlich erscheinen würde.

Durch mechanische Erschütterungen wird die Coërcitivkraft vorübergehend vermindert, ebenso demagnetisirt Torsion einen gesättigten Eisenmagneten, während der letztere durch Detorsion seine Kraft wieder gewinnt [1]).

Ein Stab ändert durch Magnetisirung nicht sein Volumen, wohl aber seine Abmessungen, indem die Länge wächst und die Dicke abnimmt.

Erwärmung mindert stets den Gesammtmagnetismus, so dass sich bei Weissglut das Eisen wie ein unmagnetisches Metall verhält. Wahrscheinlich liegt die Grenze der Magnetisirungsfähigkeit zwischen 700 und 800°, d. h. bei derselben Temperatur, bei welcher aller Carbidkohlenstoff in Härtungskohlenstoff übergeht, dessen Wirkung demnach bei dieser Temperatur ebenfalls verschwindet. Der verlorene Magnetismus ersetzt sich beim Abkühlen niemals ganz.

Elektricität.

Das Leitungsvermögen [2]) des Eisens nimmt im allgemeinen mit dem Wachsen an Kohlenstoffgehalt ab.

Der Einfluss des Kohlenstoffs erklärt sich aus dessen geringer Leitungsfähigkeit. Während bei Eisen in kohlenstoffarmem Zustande (z. B. weichem Drahte) das Leitungsvermögen, Silber = 100 gesetzt, zwischen 11,9 (Wiedemann) und 16,81 (Matthiessen) gefunden worden ist, hat sich die Leitungsfähigkeit des Kohlenstoffs in der Form des Grafits zu 0,069, in der Form der Gaskohle zu 0,039 (Matthiessen) ergeben [3]).

Man kann das Kohlenstoffeisen derjenigen Klasse von Legirungen zurechnen, welche nach Matthiessen stets kleinere Werthe geben als der Formel

$$L = \frac{vl + v'l}{v + v'}$$

entspricht, worin v und v' die Volumen der beiden Bestandtheile, l und l' deren Leitungsvermögen bedeuten [4]).

Mechanische Einflüsse ändern stets die Leitungsfähigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens, und zwar unterhalb der Elasticitätsgrenze vorübergehend, oberhalb derselben bleibend.

Die Belastung von Drähten verringert das Leitungsvermögen in stärkerem Maasse, als die Länge wächst.

Hierdurch erklärt sich auch eine Verminderung des Leitungsvermögens durch feineres Ziehen eines Drahtes, durch Aufwinden desselben und besonders durch Härten.

---

[1]) loc. cit. S. 100 u. f. — [2]) Dem Leitungsvermögen l umgekehrt proportional ist der Leitungswiderstand $\frac{1}{l}$. — [3]) Vergleiche abweichende Resultate anderer Beobachter in Mousson III, S. 378. — [4]) Mousson III, S. 371.

Von besonderem Einflusse auf die Abnahme des Leitungsvermögens ist der Härtungskohlenstoff.

Das Härten bewirkt eine Zunahme des Widerstandes um 0,22 bis 0,25 des anfänglichen Werthes [1]), und der Widerstand lässt sich wieder auf das ursprüngliche Maass durch Ausglühen zurückführen.

Dies kann nicht allein auf den mechanischen Einfluss des Härtens zurückgeführt werden, sondern muss wenigstens zum Theil dem Uebergange des Härtungskohlenstoffs in Carbidkohle und umgekehrt zugeschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeit wird durch die Uebereinstimmung, welche zwischen thermischer und elektrischer Leitung besteht, erhöht.

Für Eisen mit wenig Kohlenstoff ist das Verhältniss des Leitungsvermögens für Wärme h und für Elektricität l, also $\frac{h}{l}$

bei $0^0 = 1605$
„ $100^0 = 2455$

und

$$\frac{h_{100}}{l_{100}} : \frac{h_0}{l_0} = 1{,}530.$$

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität nimmt mit der Zunahme der Wärme ab.

Müller [2]) beobachtete den Widerstand (w) bei

21°	=	208,7
285°	=	1660
Anlaufen [3])	=	2250
Dunkelgrün	=	2460
Schwachem Glühen .	=	3050
Hellrothem „ . .	=	3650
Sehr hellem „ . .	=	4880

Auch für Eisen gilt die Clausius'sche Regel [4]), dass der Coëfficient der Widerstandsgrenzen sich dem Coëfficienten der Gasausdehnung = 0,003667 annähernd gleich verhält.

Das Gesetz $w = w_1 (1 + \alpha t)$ ist, auf absolute Temperatur zurückgeführt:

$$\frac{w}{w_1} = \frac{T}{T_1},$$

d. h. der Widerstand wächst den absoluten Temperaturen porportional [5]).

[1]) Mousson III, S. 373. — [2]) A. a. O. S. 376. — [3]) Blau? — [4]) Pogg. Ann. 410, S. 660. — [5]) Mousson III, S. 377.



VIERTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DES SILICIUMS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Art des im kohlenstoffhaltigen Eisen vorkommenden Siliciums.

Silicium (Si) ist vierwerthig und hat das Atomgewicht 28.

Silicium kommt in verschiedenen allotropischen Zuständen vor, als amorphes braunes Pulver, welches sich verschieden verhält, je nachdem es bei niederer oder höherer Temperatur erzeugt war (α-Si und β-Si [1]), ferner als grafitisches Silicium und als diamantartiges Silicium.

Das amorphe α-Silicium, welches aus Chlorsilicium und Kalium oder Natrium ($SiCl_4 + 4K = Si + 4KCl$) erhalten ist, leitet die Elektricität nicht und verbrennt leicht bei der Erhitzung an atmosphärischer Luft zu Kieselsäure (SiO_2). Wird es unter Luftabschluss zur Weissglut erhitzt, so geht es in β-Silicium über, wird dunkel chocoladenbraun und unentzündlich.

Krystallisirtes Silicium scheidet sich aus der Legirung mit Aluminium in Tafelform (grafitisch), aus der mit Zink [2]) in Nadelform (diamantartig) aus; beide Formen sind indessen regulär octaëdrisch.

Das Silicium ist schmelzbar, nach dem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande stahlgrau, metallglänzend und sehr spröde.

Beim Uebergange des amorphen Siliciums durch Erhitzung unter Luftabschluss in das krystallisirte wird Wärme (8120 Wärmeeinheiten auf ein Atom Si [3]) entwickelt. Die specifische Wärme des krystallisirten Siliciums ist nach Weber [4])

bei $-$ 39,8°	. . .	= 0,136
$+$ 21,6°	. . .	= 0,170
57,1	. . .	= 0,183
232,4	. . .	= 0,203

Das grafitische Silicium unterscheidet sich vom Grafit (Garschaum), abgesehen von dem Krystallsysteme, durch den stärkeren Metallglanz und den braunen Strich [5]); die Farbe der Oberflächen ist zwar etwas

---

[1]) Vergl. I, S. 102 u. f. — [2]) Auch bei der Einwirkung von Aluminium auf Chlorsilicium kann man nadelförmiges (diamantartiges) Silicium erhalten (Mousson II, 2, S. 930). — [3]) Mousson S. 932. — [4]) Abgekürzt auf drei Stellen, vergl. Landolt u. Börnstein, Tabellen S. 69 a. — [5]) Grafitpulver ist grauschwarz.



röthlicher, doch ohne unmittelbaren Vergleich von der des Grafits nicht zu unterscheiden. Die nadelförmigen Krystalle sind grauschwarz und vom Diamant leicht zu unterscheiden.

Das Silicium entspricht also in seinem Vorkommen annähernd den drei Arten des Kohlenstoffs, von denen zwei, die amorphe und grafitische, im technisch verwertheten Eisen auftreten. Man hat nach Analogie des Kohlenstoffs daher auch mindestens zwei Abarten des Siliciums im Eisen vermuthet.

Trotz alles Suchens ist es indessen noch nicht gelungen, die krystallisirte Art mit Sicherheit aufzufinden. Körperchen, welche von Mikroskopikern, z. B. Sorby, dafür gehalten worden sind, mögen es sein, doch fehlt jeder analytische Beweis, ja meine eigenen Beobachtungen haben mich zu der Ueberzeugung geführt, dass die Sorby'schen rothen, dreieckigen Körperchen, welche ich in gleicher Art in mikroskopischen Schliffen auch smaragdgrün gefunden habe, nichts weiter sind, als kleine Schlackenkrystalle. Zudem ist ihr Vorkommen so selten und so zerstreut, dass, wenn wirklich grafitisches oder diamantartiges Silicium vorläge, an einen Einfluss auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens nicht zu denken ist.

Entstehung von Silicium im technisch verwertheten Eisen.

Bei allen hüttenmännischen Processen, welche Silicium in technisch verwerthetes Eisen überführen, kommen nur zwei Vorgänge zur Erscheinung, entweder wird das Silicium aus Kieselsäure reducirt oder es wird metallisch dem Eisen zugefügt.

Reduction.

Ebenso wenig wie sich Kieselsäure durch Kohlenstoff allein reduciren lässt, lässt sie sich durch Eisen allein in Silicium überführen.

Alle Versuche, Siliciumeisen ohne Gegenwart von Kohle oder anderen leichter oxydirbaren Elementen, wie Natrium, Kalium, herzustellen, sind erfolglos geblieben.

Percy versuchte hierbei thunlichst hohe Ofentemperaturen vergeblich. Er versuchte gleichfalls ohne Erfolg ein Siliciumeisen zu erhalten, indem er Kieselfluorkalium und Natrium mit fein zertheiltem, durch Reduction von Eisenoxyd in Wasserstoff hergestelltem Eisen heftig erhitzte, während doch Siliciumkupfer leicht auf solche Weise hergestellt werden kann. Ebenso wenig wollte es gelingen, Siliciumeisen zu erzeugen, indem man Kieselfluorwasserstoffgas über Eisendraht, welcher in einem Porzellanrohre weit über Rothglut erhitzt war, leitete, noch

auch, indem man versuchte, kieselsaures Eisenoxydul mit Natrium bei hoher Temperatur zu behandeln. Wird ein Ferrosilicat in grossem Maassstabe in Hochöfen reducirt, so scheint auch hierbei an sich kein eigentliches Siliciumeisen erzielt zu werden. Nach Riley, früherem Chemiker auf den Dowlais-Eisenwerken, enthielt ein weisses Eisen, welches ganz aus Feinfeuerschlacken (die im wesentlichen aus Ferrosilicat bestehen), unter Zusatz von geringen Mengen Schieferthon erblasen war, nur 1,07 Proc. Silicium. Dagegen lässt sich ohne Schwierigkeit im Tiegel ein sehr kieselreiches Eisen darstellen, wenn man Kieselsäure mit metallischem Eisen oder Eisenoxyd und einem Ueberschuss an Holzkohle erhitzt, und in gleicher Weise erzeugt man im Hochofen bei Ueberschuss von Koks Ferrosilicium.

Freilich erhielt angeblich Hahn auch durch Schmelzen von Eisennatriumchlorid mit Eisennatriumfluorid Siliciumeisen mit 30,8 Proc. Silicium, und Mrázek durch Schmelzen von Eisendraht mit Quarz, Flussspath und Natrium ein Eisen von 7,4 Proc. Silicium, ohne Kohlenstoff[1]).

Reduction der Kieselsäure durch Kohlenstoff in Gegenwart von Eisenoxyd und anderen Basen bei hoher Temperatur. — Dieses Thema ist von grösster Wichtigkeit für die Praxis und ist daher auch vielfach durch Schmelzversuche sowohl im kleinen als grossen Maassstabe erörtert worden. Es scheint festzustehen, dass freie Kieselsäure, wenn sie von keinen anderen Erden, welche mit ihr Schlacken bilden können (z. B. kohlensaurem Kalk), begleitet wird, auf die Erzeugung eines siliciumreichen Eisens hinwirkt, besonders wenn die Temperatur sehr hoch und viel Kohlenstoff zugegen ist.

Die beiden folgenden Versuche über diesen Gegenstand sind von Hochstätter in Percy's Laboratorium gemacht worden: Eine reine Art Rotheisenstein (Glaskopf, Kidney-ore), welche durchschnittlich 69 Proc. Eisen enthielt, wurde in inniger Mischung mit feinem Sande und Holzkohle in einem bedeckten Thontiegel anderthalb Stunden lang sehr stark erhitzt. Das Product bestand in einer gesinterten Masse, in welcher kleine, stark glänzende, metallische Kügelchen zerstreut lagen. Sie waren magnetisch und konnten daher auch leicht von anhängendem Sande und Holzkohle durch den Magneten getrennt werden. Hierauf wurden sie unter Zuschlag von etwas Thonerde und Magnesia nochmals erhitzt. Es wurden gut geschmolzene Könige erhalten, welche mit einer ebenfalls gut geschmolzenen und leicht abzutrennenden Schlacke bedeckt waren. Das Metall war hart und spröde; sein Bruch von lichtgrauer Farbe und stark krystallinischer Structur zeigte Anhäufungen sehr kleiner glänzender Flächen unter verschiedenen Winkeln, so dass beim allmählichen Neigen des Stückes gegen das auffallende Licht nach und nach jede Stelle glän-

[1]) Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 242.

zend erschien, obschon jedesmal in einer bestimmten Stellung der Bruch zur Hälfte aus matten, grauen Theilchen zu bestehen schien. Wurde das Pulver eines solchen Königs der Einwirkung kochender Salzsäure unterworfen, so entwickelte sich Wasserstoffgas, welches in einer rothglühenden harten Glasröhre, durch welche es eine halbe Stunde lang geleitet wurde, nichts absetzte. Eine vollkommene Zersetzung des Pulvers durch die Säure konnte nicht erzielt werden.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der durch diese Experimente erzielten Ergebnisse:

Laufende Nr. des Experiments	Gewicht der angewendeten Materialien in Gewthln.			Gewicht des Königs in Gewthln.	Specif. Gewicht des Königs	Silicium in Procenten
	Rotheisenstein	Sand	Holzkohle			
I	2000	2310	900	961	6,94	12,26 [1]
II	6000	4000	2700	1945	7,23	8,96

Der König von Nr. II war heller von Farbe und glänzender im Bruch als der von Nr. I. Bei Nr. I wurde Königswasser zur Bestimmung des Siliciums angewendet, und bei Nr. II wurde das Pulver in einem Platintiegel mit einem Gemische geschmolzen, welches aus einem Theil Kaliumchlorat und vier Theilen Kalium- und Natriumcarbonat bestand. Das Metall von beiden Versuchen gab mit Chlorwasserstoffsäure einen hässlichen Geruch, gleich dem von den gewöhnlichen Eisensorten ausgestossenen, welcher allgemein der Gegenwart von Kohlenstoff zugeschrieben wird.

Die folgenden Experimente sind gleichfalls in Percy's Laboratorium angestellt worden [2]), und dazu wendete man als Material dichten und harten Rotheisenstein an, welcher viel fein eingesprengten Quarz enthielt. Das Erz hinterliess nach dem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure 13,49 Proc. eines unlöslichen Rückstandes, von dem 12,76 Proc. aus Kieselsäure bestanden.

1. Derselbe, erhitzt mit einer zu seiner Reduction genügenden Menge Holzkohle, gab ein Metall mit 0,87 Proc. Silicium.

2. Derselbe, erhitzt mit einem beträchtlichen Ueberschuss an Holzkohle, gab ein Metall mit 13,78 Proc. Silicium.

Bei beiden Experimenten wurden die Tiegel einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Bei einem ähnlichen Experiment wurde das Erz mit Holzkohle und Sand im Ueberschuss erhitzt und gab einen König mit 8,84 Proc. Silicium.

---

[1]) Die Kieselsäure war nicht vollständig rein, sondern enthielt eine sehr kleine Menge Eisenoxyd. — [2]) Sie wurden von Smith ausgeführt, während Weston die quantitativen Bestimmungen machte.

Das genannte quarzreiche Erz wurde nun ferner mit Holzkohle in Gegenwart verschiedener anderer Substanzen reducirt. Man wendete stets 1000 Gew.-Thle. Erz an und mischte die sämmtlichen Zuthaten innig durch Reiben in einem Mörser. Die folgenden Ziffern bedeuten die Anzahl der jedesmal angewendeten Gewichtstheile der Zuschläge:

3. Holzkohle 250, Kalk 100, Flussspath 250. Das gewonnene Metall enthielt 1,41 Proc. Silicium.

4. Holzkohle 250, Flussspath 150. Das gewonnene Metall enthielt 2,15 Proc. Silicium.

5. Holzkohle 250, Kalk 400, Thon 190, Sand 110. Die berechnete procentuale Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 51, Thonerde 10, Kieselsäure 39. Das gewonnene Metall enthielt 0,64 Proc. Silicium.

6. Holzkohle 250, Kalk 300, Thon 190, Sand 190. Die berechnete procentuale Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 52,4, Thonerde 13,3, Kieselsäure 34,3. Das gewonnene Metall enthielt 0,58 Proc. Silicium. Die aus diesen Mischungen erhaltenen Schlacken gleichen in ihrer Zusammensetzung den gewöhnlichen Kokshochofenschlacken.

7. Holzkohle 350, Kalk 125, Thon 190, Sand 260. Das Metall war ein weisses Eisen und enthielt 0,85 Proc. Silicium. Die Reduction war nicht vollständig.

8. Holzkohle 250, Kalk 125, Thon 190, Sand 260. Die berechnete Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 19, Thonerde 11,5, Kieselsäure 69,5. Das gewonnene Metall enthielt 0,38 Proc. Silicium.

9. Holzkohle 250, Kalk 125, Thon 190, Sand 400; ausserdem wurde eine Holzkohlendecke gegeben; die Schlacke war grün; das gewonnene Metall enthielt 1,15 Proc. Silicium.

Eine andere Art Rotheisenstein, welche sich fettig anfühlte (Eisenrahm), wurde gleichfalls als Material benutzt. Dieselbe enthielt 6,36 Proc. in Salzsäure unlösliche Bestandtheile und hiervon waren nur 1,57 Kieselsäure.

10. Dieses Erz, mit überschüssiger Holzkohle erhitzt, gab ein Metall mit 1,66 Proc. Silicium.

11. Dasselbe, mit feinem Sand und einem Ueberschuss an Holzkohle erhitzt, gab ein Metall mit 5,15 Proc. Silicium.

Das kieselreichere Erz, welches zu diesen Experimenten verwendet wurde, ergab im Hochofen ein Roheisen mit 4,2 Proc. Silicium.

Es muss hierbei übrigens wohl beachtet werden, dass bei diesen Experimenten im kleinen, deren Ergebnisse mitgetheilt wurden, die Zuschläge innig mit dem Erze gemischt worden waren, was im grossen der Regel nach nicht ausgeführt wird, sondern höchstens bei der Erzeugung von Ferrosilicium geschieht.

Die physikalischen Eigenschaften einiger der analysirten siliciumhaltigen Eisenarten, welche alle Kohlenstoff enthalten, sind im wesentlichen folgende:

Das Eisen mit 13,78 Proc. Silicium vom Experiment Nr. 2 bestand in einem an der oberen Seite etwas porösen König, dessen Höhlungen glänzende, grafitähnliche Schuppen enthielten. Er war hart und konnte leicht entzwei gebrochen werden. Die Bruchfläche zeigte mehrere Hohlräume, besonders nach dem Boden zu, und diese waren gleichfalls mit glänzenden, grafitähnlichen Schuppen ausgesetzt. Die übrigen Theile des Bruches waren schuppig-krystallinisch, glänzend und von gelblich-eisengrauer Farbe, und stachen scharf gegen die grafitischen Theile ab.

Das Eisen mit 8,84 Proc. Silicium, gleichfalls unter Nr. 2 genannt, bestand in einem Könige, dessen Oberfläche ganz glatt, convex und an den Kanten abgerundet war. Derselbe war hart, zerbrach leicht; seine Bruchfläche war frei von Hohlräumen; sie war krystallinisch, etwas matt und von dunkelgelblicher Farbe.

Das Eisen mit 5,15 Proc. Silicium vom Experiment Nr. 11 war ein gut geschmolzener König mit convexer, an den Kanten abgerundeter Oberfläche und unebenem, körnigem, dunkelgrauem, merkwürdig schwach glänzendem Bruche.

Es ist wohl der Aufmerksamkeit werth, dass Könige, welche unter so ähnlichen Bedingungen hergestellt worden sind, so verschiedene äussere Merkmale zeigten.

Nach Parry von Ebbw-Vale soll ein Roheisen mit 3 Proc. Silicium stets eine glatte Oberfläche zeigen, während ein 1 bis 2 Proc. siliciumhaltiges Eisen (wie es auf den Ebbw-Vale-Werken nur bei kaltem Winde erzielt werden konnte) eine löcherige (in der englischen Technik *honeycombed* genannte) Oberfläche darbietet [1]). Ein Stück Eisen mit 7,46 Proc. Silicium von den Dowlais-Eisenwerken aus mildem Kohleneisenstein erblasen, zeigte sich beim Schmelzen sehr flüssig, war hart und brüchig, auf dem Bruche körnig und unvollkommen krystallinisch. Die Farbe war lichtgrau mit einem Stiche ins Gelbe, Glanz und Gefüge dem Glockenmetalle sehr ähnlich.

Eisen mit 8,2 Proc. Silicium. Eine Probe eines solchen Eisens von Abel, dem Chemiker des Arsenals zu Woolwich, war im Bruch krystallinisch, etwas blätterig, mit deutlicher Ausbildung von Spaltungsflächen unter verschiedenen Winkeln, so dass beim Drehen und Wenden des Stückes die Ebenen nach und nach spiegelten; übrigens war der Glanz nicht sehr hoch, sondern der Bruch eher matt und feinkörnig; die Farbe war hell eisengrau, seine Zusammensetzung wie folgt:

Kohlenstoff (sämmtlich als Grafit) . . .	2,63
Silicium	8,20
Phosphor	0,70
Schwefel	0,02
Mangan	0,02

[1]) Allgemein dürfte diese Regel nicht anwendbar sein, aber es ist immerhin von Interesse, die unter gleichen Bedingungen erblasenen Eisensorten verschiedener Werke zu vergleichen.

Berzelius giebt an, dass er ein Siliciumeisen besessen habe, welches bei der Lösung in Chlorwasserstoffsäure 19 Proc. Kieselsäure gab, dennoch sehr weich war und kalt zu dünnem Blech gehämmert werden konnte. Derselbe Chemiker bemerkt übrigens auch, dass Siliciumeisen an der Luft sich nicht verändert, falls der Siliciumgehalt 5 bis 6 Proc. nicht übersteigt [1]).

Von 5 Proc. an nennt man das Roheisen Ferrosilicium und von 9 Proc. an kommt das siliciumhaltige Eisen als Ferrosilicium in den Handel; man erzeugt es gegenwärtig im grossen aus Eisenerzen im Kokshochofen durch Reduction bei Anwendung einer sauren Schlacke und sehr hoher Temperatur im Gestell.

Dasselbe, was bei Benutzung von Eisenoxyden durch Anwendung von reichlichen Mengen von Kohle erreicht werden kann, lässt sich mit weniger Kohle erzielen, wenn metallisches Eisen statt der Eisenoxyde Verwendung findet. Eisen, Kohle und Kieselsäure (Quarzpulver) im Grafittiegel geschmolzen, geben Eisen mit einem wechselnden, aber oft 10 Proc. übersteigenden Gehalte an Silicium.

Auf diese Weise kann leicht Ferrosilicium im Tiegel hergestellt werden.

Selbst der Kohlenstoffgehalt des Eisens genügt zur Reduction von Kieselsäure, weshalb ein jedes kohlenstoffhaltige, im Thontiegel oder Kieselsäure haltenden Grafittiegel umgeschmolzene Eisen Silicium aufnimmt.

Zufügung von metallischem Silicium.

Bereits reducirtes Silicium lässt sich flüssigem, kohlenstoffhaltigem Eisen anscheinend in jeder Menge zufügen, ohne dass beim Erstarren Ausscheidungen von Silicium entständen, so dass es vom reinen Eisen bis zum reinen Silicium alle möglichen Variationen giebt oder geben kann.

In der Praxis wird Silicium (in der Form des Ferrosiliciums, eines kohlenstoffhaltigen Siliciumeisens) benutzt, um dem Eisen Sauerstoff zu entziehen. Das Silicium nimmt, als das leichter als Eisen oxydirbare Element, den Sauerstoff auf und bildet Kieselsäure. Das Gleiche geschieht, wenn Manganoxyde zugegen sind, die ebenfalls auf Kosten des Siliciums reducirt werden. Der Rest des Siliciums geht dann legirt in das Eisen.

Infolge der Herstellungsart ist ein Gehalt von Silicium nur im Flusseisen zu erwarten; im Schweisseisen kann, wenn es nicht nach der Fertigstellung des Eisens künstlich zugefügt war, Silicium der Regel nach nur in Form von Kieselsäure bestehen, also nicht legirt mit dem Eisen vorkommen. Thatsächlich kann indessen, wie im Tiegel, in welchem Eisen geschmolzen wird, so auch unter bestimmten Umständen in

[1]) Tr. 2, p. 704.

den Apparaten, in denen Schweisseisen erzeugt wird, Silicium durch Reduction von neuem zugeführt werden, ohne dass eine absichtliche Zufügung stattfand.

Die Schwierigkeit, kleine Mengen von Silicium und Kieselsäure nebeneinander analytisch zu bestimmen, lässt die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen mindestens zweifelhaft erscheinen.

Menge des Siliciums im kohlenstoffhaltigen Eisen.

Obwohl die Menge des Siliciums unbegrenzt sein könnte, und obwohl sich hierdurch die Eisensiliciumlegirungen von den Eisenkohlenstofflegirungen erheblich unterscheiden, so ist doch in der Praxis der Siliciumgehalt der Regel nach nicht höher als 15 Proc.

Schon ein so hoher Gehalt entspricht indessen nur dem absichtlich erzeugten Ferrosilicium. Im eigentlichen Roheisen sinkt er von 3 bis auf 0,1 Proc. und kommt im schmiedbaren Eisen nur in sehr kleinen Mengen vor.

Die Zusammenstellung von 20 Beispielen auf folgender Seite zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen Kohlenstoff- und Siliciummenge auch in der Praxis weder stattfindet, noch angestrebt wird. Der Siliciumgehalt ist vielmehr allein maassgebend für den Verwendungszweck.

Siliciumarm ist Ferromangan und Spiegeleisen, Weissstrahl zum Puddeln, Thomasroheisen; siliciumreich Giesserei- und Bessemerroheisen. Schwieriger herzustellen als Ferrosilicium oder Ferromangan ist Manganosilicium oder Silicospiegel, eine Verbindung von kohlenstoffhaltigem Eisen, Silicium und Mangan[1]) in erheblichen Mengen.

Man stellt das Ferrosilicium zum Verkaufe gegenwärtig gewöhnlich mit 10 bis 11 Proc. Silicium her, jedoch kommt auch solches mit 12, 13, 14 und 15 Proc. in den Handel[2]). Häufig ist gegenwärtig die Anwendung des Silicospiegels mit 10 bis 12 Proc. Silicium und 20 Proc. Mangan.

Der Siliciumgehalt im schmiedbaren Eisen schwankt von äusserst geringen Mengen, die fast niemals fehlen (0,001), bis 0,1 Proc., steigt selten darüber bis auf höchstens 0,5 Proc. und erreicht im sogenannten Siliciumstahl der Regel nach, obwohl solcher mit 2 bis 7 Proc. vorkommt, noch nicht 1 Proc.

Einige brauchbare Siliciumstahlarten enthielten[3]):

0,19	Proc.	Silicium	und	0,60	Proc.	Kohlenstoff
0,34	"	"	"	0,78	"	"
0,48	"	"	"	0,17	"	"
0,84	"	"	"	0,83	"	"
0,88	"	"	"	0,94	"	"

[1]) Vergl. den fünften Abschnitt über den Einfluss von Mangan und Silicium. — [2]) Stahl und Eisen 1887, S. 568. — [3]) Nach Gautier: Les alliages ferrométalliques, p. 91.

Der höchste Kohlenstoffgehalt war in einem Siliciumstahle bei:

0,57 Proc. Silicium 1,19 Proc. Kohlenstoff.

Dass übrigens auch absichtlich kohlenstofffreies, siliciumhaltiges Eisen dargestellt werden könne, hat Mrázek bewiesen, welcher angeblich durch Schmelzung von reinstem Eisendraht mit Natrium, und Quarz und Flussspat als Flussmittel ohne Kohlenzusatz ein Eisen mit 5,37 und eines mit 7,42 Proc. Silicium mit nur einer Spur von Kohlenstoff erhielt [1]).

Art des Eisens	Hütte	Gehalt an Silicium Proc.	Gehalt an Kohlenstoff Proc.
Spiegeleisen (Holzkohle) .	Vordernberg	0,01	4,14
Ferromangan (Koks) . .	Oberhausen	0,06	5,53
Spiegeleisen (Koks) . . .	Georgsmarienhütte . .	0,20	4,07
Thomas (Koks)	Ilsede	0,50	3,25
Weissstrahl (Koks) . . .	Gleiwitz	0,53	3,18
Spiegeleisen (Holzkohle) .	Reschitza	0,71	3,79
Halbirtes (Holzkohle) . .	Ilsenburg	1,02	3,19
Weissstrahl (Koks) . . .	Ilsede	1,03	2,68
Weisskorn (Koks)	Gleiwitz	1,23	3,51
Halbirtes (Holzkohle) . .	Diosgyör	2,54	2,52
Bessemer (Koks)	Georgsmarienhütte . .	3,31	4,76
Giesserei (Koks)	Coltness	3,50	3,50
Giesserei (Koks)	Oberhausen	3,54	2,45
Giesserei (Koks)	Clarence	4,37	2,74
Ferrosilicium	Unbekannt	4,48	3,25
Silicospiegel [2])	Bochum	6,10	3,13
Silicospiegel [3])	Bochum	9,86	1,64
Manganosilicium (Koks [4])	Terrenoire	10,20	2,65
Ferrosilicium	Unbekannt	10,30	1,96
Ferrosilicium (Koks) . .	Königshütte	11,29	1,59

Einfluss des Siliciums auf die Kohlenstoffart.

Silicium bewirkt, dass der Kohlenstoffgehalt des Eisens sich grafitisch ausscheidet.

[1]) Stahl und Eisen 1889, S. 1002. Vergl. auch S. 171. — [2]) Mit 28,55 Proc. Mn. — [3]) Mit 2,05 Proc. Mn. — [4]) Mit 20,50 Proc. Mn.

Wie überhaupt ein bestimmter Kohlenstoffgehalt des Eisens dazu gehört, um grafitischen Kohlenstoff auszuscheiden, wahrscheinlich mehr als 2 Proc. (vergl. S. 58 u. f.), so wirkt auch ein noch so hoher Siliciumgehalt nicht auf Grafitbildung in einem kohlenstoffarmen Eisen. Wo die Minimalgrenze des Kohlenstoffgehaltes liegt, von der aus überhaupt eine Grafitausscheidung nach dem Erstarren stattfinden kann, wenn Silicium in das Eisen tritt, ist noch nicht ermittelt. Dem Anscheine nach liegt sie bei mehr als 1 Proc. Kohlenstoffgehalt. In Proben mit Kohlenstoff bis zu 0,26 Proc. fand Hadfield, obwohl der Siliciumgehalt über 5 Proc. betrug, nur amorphen Kohlenstoff.

Dass auch ein hochgekohltes Eisen ohne Siliciumgehalt Grafit ausscheiden könne, ist bereits im vorigen Abschnitte ausführlich erörtert, jedoch ist ein solches Eisen niemals frei von amorphem Kohlenstoff. Ein siliciumreiches Eisen kann dagegen allen Kohlenstoff nur in Form von Grafit enthalten.

Turner[1]) fand, dass der relative Antheil des Grafits am Gesammtkohlenstoff bis zu 1,4 Proc. Silicium allmählich steigt, dann plötzlich wächst und nachher wieder langsam fällt, wie die folgende auf Procente umgerechnete Tabelle zeigt[2]):

Procent im Eisen		Proc. vom Gesammtkohlenstoff	
Silicium	Gesammtkohlenstoff	grafitischer Kohlenstoff	amorpher Kohlenstoff
0,19	1,98	19,2	80,8
0,45	2,00	5,0	95,0
0,96	2,09	11,5	88,5
1,37	2,21	22,6	77,4
1,96	2,18	74,3	25,7
2,51	1,87	63,6	36,4
2,96	2,23	64,1	35,9
3,92	2,01	90,0	10,0
4,74	2,03	81,7	18,3
7,33	1,86	79,6	20,4
9,80	1,81	61,8	38,2

Die Tabelle zeigt also nur, dass von 1,96 Proc. Silicium an der Einfluss auf Ausscheidung von Grafit ein sehr erheblicher ist, ohne dass eine bestimmte Regel nachgewiesen werden kann. Im übrigen liegt der Gesammtkohlenstoff bei allen diesen Proben unterhalb der Grenze des

[1]) Engineer. and Mining Journ. 1887, I, 403. — [2]) Journ. of the Iron and Steel Institute 1886, I, p. 174.

eigentlichen Roheisens. Bei dem höheren Kohlenstoffgehalte des letzteren kann sich bei gleichzeitig hohem Siliciumgehalte thatsächlich aller Kohlenstoff als Grafit ausscheiden.

Dass umgekehrt die Abnahme des Siliciumgehaltes die Wiederaufnahme des Grafits in der Form des amorphen Kohlenstoffs begünstigt, zeigen die folgenden Versuche Gautier's [1]), siliciumhaltiges Eisen öfters umzuschmelzen.

Siliciumgehalt in Procenten	Gesammtkohlenstoff in Proc.	Grafit in Procenten
2,42	3,39	2,73
1,88	3,40	2,54
1,16	3,36	2,08

Der Grafitgehalt sank also von 80 Proc. auf 62 Proc. des Gesammtkohlenstoffgehaltes.

Das Gleiche haben auch Umschmelzversuche von Jüngst in Gleiwitz [2]) bewiesen:

Siliciumgehalt in Procenten	Gesammtkohlenstoff in Proc.	Grafit in Procenten
2,42	3,39	2,73
1,88	3,34	2,54
1,16	3,36	2,08

Nach Åkerman entspricht die kleinste Menge amorphen Kohlenstoffs, nämlich 0,1 bis 0,2 Proc., einem Gehalt an 4 bis 5 Proc. Silicium, wogegen sowohl bei mehr als bei weniger Siliciumgehalt der Gehalt an amorphem Kohlenstoff steigt, so dass z. B. bei 10 Proc. Silicium etwa 0,7 Proc. amorpher Kohlenstoff vorhanden sind.

Im allgemeinen hindert das Silicium die Aufnahme des Maximalgehaltes an Kohlenstoff, welchen das reine Eisen zeigt, und es bleibt daher auch selbst dann, wenn aller Kohlenstoff grafitisch ist, der Gehalt unter 4 Proc.

Unter den zahlreichen Analysen grauen Roheisens [3]) sind nur wenige zu finden, deren Gesammtkohlenstoffgehalt über 4 Proc. steigt; jedoch kommen solche vor, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

---

[1]) Stahl und Eisen 1887, S. 565. — [2]) Stahl und Eisen 1887, S. 565.
[3]) z. B. Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten.

Hüttenwerke	Silicium-gehalt	Gesammt-kohlenstoff	Grafit
Hamm (Holzkohle) . . .	1,31	4,45	2,37
Kreuzburg (Holzkohle) .	1,63	4,06	3,34
Lerbach (Holzkohle) . .	0,79	4,33	3,85
Rothehütte (Holzkohle) .	2,30	4,43	3,57
Gartsherrie (Kohle) . . .	2,72	4,50	3,16
Terrenoire (Koks) . . .	2,25	4,19	3,25
Georgsmarienhütte (Koks)	3,31	4,76	4,00
Neuberg (Holzkohle) . .	1,02	4,13	3,45
Heft (Holzkohle)	1,37	4,18	3,53

Turner hat durch Versuche folgende Ergebnisse gewonnen. Ein durch Mischung erhaltenes Eisen:

	von theoretisch Silicium	von thatsächlich Silicium	enthielt Kohlenstoff	davon als Grafit	davon amorph
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1)	0	0,19	1,98	0,38	1,60
2)	0,5	0,45	2,00	0,10	1,90
3)	1,0	0,96	2,09	0,24	1,85
4)	1,4	1,37	2,21	0,50	1,71
5)	2,0	1,96	2,18	1,62	0,56
6)	2,5	2,51	1,87	1,19	0,68
7)	3,0	2,96	2,23	1,43	0,80
8)	4,0	3,92	2,01	1,81	0,20
9)	5,0	4,74	2,03	1,66	0,37
10)	7,5	7,83	1,86	1,48	0,38
11)	10,0	9,80	1,81	1,12	0,69

Dass bei hohem Siliciumgehalte sämmtlicher Kohlenstoffgehalt grafitisch sein kann, ist durch die Analysen S. 174 und 177 bewiesen worden. Ein Roheisen von der Demidowhütte bei Moskau hatte nach Sabudsky bei 9,50 Proc. Silicium 1,94 Proc. Grafit und keinen amorphen Kohlenstoff. Die meisten Roheisensorten mit hohem Siliciumgehalte, welche man als Glanzeisen zu bezeichnen pflegt, haben auch nur geringe Mengen, oft nur Spuren von amorphem Kohlenstoff. Immerhin ist aber die gänzliche Abwesenheit amorphen Kohlenstoffs eine Ausnahme. Umgekehrt ist ein grafitisches (graues) Roheisen unter 1 Proc. Siliciumgehalt nur Ausnahme.

Glanzeisen hat der Regel nach mehr als 4 Proc. Silicium, z. B. ein englisches[1]):

Eisen	88,18	Proc.
Amorpher Kohlenstoff	0,79	„
Grafit	2,59	„
Silicium	5,13	„
Mangan	0,77	„
Schwefel	0,17	„
Phosphor	1,12	„
Titan	0,26	„
Calcium, Magnesium	0,28	„
Zus.	99,29	Proc.

Art des amorphen Kohlenstoffs. Der Einfluss des Siliciums auf die Art des amorphen Kohlenstoffs ist noch nicht festgestellt. Dem Anscheine nach wirkt Silicium auf Bildung von Carbidkohle bei Temperaturen, welche geringer sind als diejenigen, die Carbidkohle in dem siliciumfreien Eisen hervorrufen. Obwohl Beweise noch nicht geführt sind, spricht für die Richtigkeit der Annahme die Aenderung der physikalischen Eigenschaften des siliciumhaltigen Eisens in hohem Maasse.

Einfluss des Siliciums auf die physikalischen Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Farbe. Ein Siliciumgehalt äussert zuvörderst einen Einfluss auf die Farbe des Eisens durch die Ausscheidung von Grafit. Lichtgraues Roheisen enthält bis 0,5, graues bis 3, dunkelgraues oder schwarzes 5 Proc.; dann ändert sich die Farbe vollständig und Ferrosilicium mit gelber Farbe im Bruch enthält mehr als 5 Proc. Ein Eisen mit sehr fein vertheiltem Grafit erscheint dem unbewaffneten Auge oft weiss, obwohl bereits 1,5 bis 2 Proc. Grafit darin sind.

Da das Silicium den Kohlenstoff verdrängt, so kann dessen Menge schliesslich so gering werden, dass auch bei Anwesenheit grosser Mengen von Silicium das Eisen nicht grafitisch, folglich nicht grau ist, sondern einen vollkommen gleichförmigen weissen oder gelben Bruch zeigt. Schon Mrázek stellte eine Legirung mit 7,4 Proc. Silicium dar, welche deutlich dem regulären Krystallsysteme angehörte[2]), und welche, ebenso wie zahlreiche der Seite 172 u. f. beschriebenen Siliciumeisenkönige und endlich wie fast alles Ferrosilicium, einen gelbweissen bis gelben Bruch ohne Grafitausscheidungen zeigte.

---

[1]) Gautier, Les alliages, p. 76. — [2]) Annähernd entsprach sie der Formel Fe_6Si.

Schmelzpunkt. Silicium erniedrigt den Schmelzpunkt des kohlenstoffhaltigen Eisens. Diese Eigenschaft scheint nicht nur daher zu rühren, dass die Legirung von Eisen und Silicium mit zunehmendem Siliciumgehalte bis zu einer ziemlich hoch liegenden Grenze leichter schmelzbar wird als siliciumfreies Eisen, sondern auch darin, dass der Kohlenstoffgehalt, der in Form von Grafit vorhanden ist, sich vor der Schmelzung mit dem Eisen vereinigt und es also zu einer an amorphem Kohlenstoff reicheren, daher leichter schmelzbaren Legirung macht. Indessen übt offenbar Silicium nicht den gleich starken Einfluss wie Kohlenstoff auf das Eisen aus, so dass von zwei Roheisensorten, in denen die Summe von Silicium und Kohlenstoff gleich ist, diejenige schwerer schmelzbar ist, welche weniger Kohlenstoff und mehr Silicium enthält.

Mrázek fand, dass die Schmelzbarkeit eines Eisens mit 7,4 Proc. Silicium zwischen den Eisenarten ohne Silicium mit 0,75 und 5 Proc. Kohlenstoff läge[1]. Ledebur[2] nimmt an, dass die Wirkungsweise des Siliciums zwei- bis fünfmal, vielleicht, dem Atomgewichte entsprechend, $2^1/_3$mal schwächer sei, als die des Kohlenstoffes.

Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht nimmt mit dem Gehalte an Silicium im kohlenstoffhaltigen Eisen ab.

Turner fand es von 7,719 bei 0,19 Proc. Silicium auf 6,924 bei 9,80 Proc. Silicium ziemlich regelmässig abnehmend, wenn Bohrspäne zur Bestimmung angewendet wurden.

Seine Ergebnisse sind unter Abrundung der Siliciumgehalte in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Silicium in Procenten	Spec. Gew. im Stück	Spec. Gew. in Drehspänen	Silicium in Procenten	Spec. Gew. im Stück	Spec. Gew. in Drehspänen
0	7,560	7,719	3	7,258	7,279
0,5	7,510	7,670	4	7,183	7,218
1	7,641	7,630	5	7,167	7,170
1,4	7,555	7,473	7,5	7,128	7,138
2	7,518	7,350	10	6,978	6,924
2,5	7,422	7,388			

Härte. Silicium, mit reinem Eisen legirt, erhöht dessen Härte; dasselbe gilt von allen Eisenarten, welche bei einem Siliciumgehalte nur

[1] Engineer. and Mining Journ. 1884, I, 403. — [2] Das Roheisen, S. 11.

amorphen Kohlenstoff enthalten. Sobald sich Grafit ausscheidet, wird das Eisen entsprechend weicher, als ein Eisen von gleichem Gesammtkohlenstoffgehalt ohne Silicium. Ein Siliciumgehalt des grafitischen Roheisens hindert daher dessen Bearbeitbarkeit nicht, man wählt vielmehr siliciumhaltiges, graues Roheisen zur Herstellung von Gusswaaren, welche bearbeitet werden sollen.

Turner fand[1]) die Härte am geringsten bei 2 bis 2,5 Proc. Silicium und dann nach oben und unten steigend. Welchen Einfluss hierbei die Grafitausscheidungen spielten, ist nicht festzustellen.

Als Härtestufenleiter wurde folgende benutzt:

Blei	1
Zinn	$2^1/_2$
Steinsalz	4
Zink	6
Kupfer	8
Kalkspat	12
Sehr weiches Schmiedeisen	15
Flussspat	19
Weiches Flusseisen	21
Federstahl	20 bis 24
Gutes Gusseisen	21 bis 24
Schmiedeisen	24
Apatit	34
Hartes Gusseisen	36
Fensterglas	60
Rasirmesserstahl	60
Sehr hartes weisses Eisen	72

In den in der vorausgegangenen Tabelle bezüglich des Einflusses von Silicium auf die Kohlenstoffart angegebenen Roheisenarten war die Härte wie folgt[2]):

Silicium in Procenten (abgerundet)	Relative Härte	Silicium in Procenten (abgerundet)	Relative Härte
0	72	3	22
0,5	52	4	27
1	42	5	32
1,4	—	7,5	42
2	22	10	57
2,5	22		

[1]) Bestimmt durch das Gewicht in Grammen, welches nöthig war, um einen damit belasteten Diamanten beim Ueberziehen über die glatte Metallfläche zum Ritzen zu bringen. — [2]) Stahl und Eisen 1887, S. 564.

Anders ist das Verhältniss der Härte beim schmiedbaren Eisen. Hier schwankt sie in geringeren Grenzen, wie die folgende Tabelle zeigt, welche Eisenarten umfasst, deren Kohlenstoffgehalt nur zwischen 0,14 und 0,26 Proc. liegt[1]):

Silicium in Procenten	Relative Härte	Silicium in Procenten	Relative Härte
0,19	20	2,68	26
0,77	20	3,40	30
1,57	24	4,30	33
2,14	24	5,08	36

Die Härte liegt immerhin zwischen der des weichen Flusseisens und der des harten (weissen) Gusseisens und ist von 3,40 Proc. an so gross, dass sie der gewöhnlichen Bearbeitung Schwierigkeiten in den Weg setzt.

Schmiedbarkeit. Was die Sprödigkeit und Schmiedbarkeit siliciumhaltigen Eisens anbetrifft, so haben dieselben Versuche folgendes Ergebniss geliefert:

Ein Eisen mit 7,42 und 5,37 Proc. Silicium bei einer Spur Kohlenstoff war im ungehärteten und gehärteten Zustande spröde; bis zu 3 Proc. Silicium herab bei einem Kohlenstoffgehalt bis 0,17 war es gehärtet stark, ungehärtet weniger brüchig. Nur ein Eisen von 1,34 Proc. Silicium bei 0,21 Proc. Kohlenstoff und ein solches von 0,23 Proc. Silicium bei 0,34 Proc. Kohlenstoff war in beiden Zuständen biegsam und zähe.

Die im Siliciumgehalte dazwischen liegenden Eisensorten mit 0,15 bis 0,47 Proc. Kohlenstoff waren zwar im ungehärteten Zustande mehr oder weniger zähe und biegsam, dagegen im gehärteten brüchig.

In Rothglut waren mit Ausnahme der hochsiliciumhaltigen Arten die Eisensorten von 3,92 Proc. Silicium abwärts im allgemeinen schmiedbar, dagegen in Weissglut nur diejenigen mangelhaft oder gar nicht schmiedbar, welche zwischen 0,80 und 0,47 Proc. Silicium hatten.

Festigkeit. Die Zerreissfestigkeit erreichte bei den gleichen Versuchen das Maximum bei 1,96 Proc. Silicium, nämlich 24,73 kg auf 1 qmm; die grösste Druckfestigkeit dagegen lag bei 0,96 Proc. Silicium. Die Ergebnisse sind ebenfalls unter Abrundung der Siliciumgehalte in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

[1]) Stahl und Eisen 1889, S. 1004.

Silicium in Procenten	Zugfestigkeit kg auf 1 qmm	Druckfestigk. kg auf 1 qmm	Silicium in Procenten	Zugfestigkeit kg auf 1 qmm	Druckfestigk. kg auf 1 qmm
0	15,97	118,60	3	19,26	90,50
0,5	18,89	143,97	4	17,77	75,15
1	20,03	145,73	5	15,99	72,69
1,4	22,10	129,28	7,5	8,40	78,03
2	24,73	96,52	10	7,47	45,31
2,5	23,03	121,55			

Das siliciumfreie Eisen hatte allerdings schon eine weit höhere Druckfestigkeit, als das Roheisen im Durchschnitt zu haben pflegt. Es enthielt bei 0,19 Proc. Silicium, 0,32 Proc. Phosphor, 0,14 Proc. Mangan, 0,05 Proc. Schwefel 1,98 Proc. Gesammtkohlenstoff, davon 0,38 Proc. als Grafit. Es war mit Ferrosilicium in den dem gewünschten Siliciumgehalt entsprechenden Verhältnissen zusammengeschmolzen worden. Dieses Ferrosilicium enthielt bei 9,80 Proc. Silicium, 0,21 Proc. Phosphor, 1,95 Proc. Mangan, 0,04 Proc. Schwefel, 1,81 Proc. Gesammtkohlenstoff, davon 1,12 Proc. als Grafit.

Turner zieht aus seinen Versuchen folgende Schlussfolgerungen auf den Einfluss des Siliciumgehaltes im Gusseisen:

Das Maximum der Härte liegt bei . . . . . . < 0,80 Proc.
„ „ „ Druckfestigkeit liegt bei . . ≷ 0,80 „
„ „ des Elasticitätsmoduls liegt bei . . „ 1,00 „
„ „ „ specifischen Gewichtes liegt bei „ 1,00 „
„ „ der Zugfestigkeit liegt bei . . . „ 1,80 „
„ „ „ Weichheit und Bearbeitbarkeit „ 2,58 „

Anders gestalten sich die Ergebnisse bei geringen Siliciumgehalten im eigentlichen schmiedbaren Eisen. Hier liegt die Zerreissfestigkeit zwischen 31 und 40 kg auf 1 qmm und die Dehnung zwischen 15 und 27 Proc, wie die weiter unten (S. 191) angeführte Tabelle zeigt.

Gefüge. Die Krystallform des kohlenstoffhaltigen Eisens wird durch Silicium anscheinend nicht geändert. Das Korn des Eisens bleibt auch unter dem Mikroskope dem regulären Krystallsystem angehörend, selbst der sich durch das Silicium ausscheidende Grafit scheint die Anordnung regulärer Krystallbildung nur insoweit zu stören, als sich die Körner zu Schuppen abplatten.

Nach Müller[1]) ist für siliciumreiches Eisen ein feines Korn und schliesslich erdiges Aussehen des Bruches kennzeichnend.

[1]) Glaser's Annalen X, Nr. 9 und 10.

Schweissbarkeit. Die Schweissbarkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens wird durch Silicium beeinträchtigt, wenn dasselbe unoxydirt bleibt; begünstigt, wenn es sich oxydirt. Daher rühren auch die sehr wechselnden Ergebnisse, welche in dieser Richtung von verschiedenen Experimentatoren erzielt worden sind. So fand Mrázek ein Eisen mit 7,42 Proc. Silicium, ebenso wie ein Eisen mit 0,23 Proc. leicht schweissbar, dagegen ein Eisen mit 1,39 und ein solches mit 0,16 Proc. Silicium unschweissbar. Ausführliches hierüber findet sich weiter unten (Oxydation).

Leitungsfähigkeit. Auf die elektrische Leitungsfähigkeit übt ein Siliciumgehalt nur insofern einen Einfluss aus, als er die Menge des Eisens bei gleichem Querschnitte verringert. Die Leitungsfähigkeit nimmt also proportional zum Volumen des Siliciumgehaltes ab. In gleicher Weise wird die Magnetisirbarkeit verringert, aber die Fähigkeit, den Magnetismus zurückzuhalten, vergrössert [1]).

Dichtigkeit. Die Ursache des Einflusses auf die Dichtigkeit gegossener Guss- und Flussstücke kann erst nach Erörterung des Einflusses von Gasen, welche im Eisen eingeschlossen sind, der des oxydirten Siliciums (der Kieselsäure) auf die Schweissbarkeit erst nach Erörterung der Oxydationserscheinungen eingehend besprochen werden. Hier sei nur bemerkt, dass der Zusatz von Silicium zum Flusseisen eines der wichtigsten Mittel, um Blasenräume zu vermeiden, und dass die Kieselsäure das beste Schweissmittel ist. Die Neigung zum Lunkern von Gussstücken, d. h. die durch starke Schwindung beim Erstarren entstehende Bildung trichterförmiger Hohlräume vom Eingusse aus, findet sich nur dann beim siliciumhaltigen Eisen, wenn der Kohlenstoffgehalt gering, also die Ausscheidung von Grafit ausgeschlossen ist [2]).

Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften der einzelnen Eisenarten.

Sind im vorhergehenden die Einflüsse des Siliciums auf das kohlenstoffhaltige Eisen im allgemeinen geschildert worden, so ist es doch erforderlich, nunmehr noch im einzelnen auf die Einflüsse einzugehen, welche ein Gehalt an Silicium auf die besonderen technisch verwertheten Eisensorten ausübt.

[1]) Siliciumeisen mit 16 und 20 Proc. Silicium wird ebenso wie Mangansiliciumeisen mit 8 Proc. Silicium und 20 Proc. Mangan selbst in Stücken stark vom Magneten angezogen. — [2]) Ledebur, Stahl und Eisen 1889, S. 1005.



Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des Roheisens.

Als Grundregel kann gelten: **Silicium ist kennzeichnend für graues Roheisen.** Die Farbe richtet sich nach dem Siliciumgehalt, und man unterscheidet:

1.	Ferrosilicium	mit mehr als	5 Proc. Silicium, gelb.
2.	Schwarzeisen	„ „ „	5 bis 3 Proc. Silicium, schwarz.
3.	Graueisen	„ „ „	3 „ 1,5 „ „ dunkelgrau.
4.	Lichtgraueisen	„ „ „	1,5 und weniger Silicium, hellgrau.

Ferrosilicium.

Ferrosilicium ist eine harte und spröde Eisensiliciumlegirung von mehr als 5, der Regel nach 10 und 15 Proc. Silicium, in welcher mit dem Steigen des Siliciumgehaltes der Kohlenstoff abgenommen hat. Auch wenn der Kohlenstoff ganz in Form von Grafit ausgeschieden sein sollte, kann, da die Menge so gering ist, dass die Schuppen desselben die einzelnen Körner nicht bedecken, wie beim grauen Roheisen, sondern nur zwischen den mit gelbweisser Farbe erscheinenden Theilen der Legirung einzeln auftreten, sein Vorhandensein oft mit blossem Auge gar nicht erkannt werden.

So enthielt ein von Ledebur untersuchtes Ferrosilicium von Königshütte [1]) bei 11,29 Proc. Silicium nur 1,59 Proc. Kohlenstoff, ein anderes mit 8,33 Proc. Silicium 2,42 Proc. Kohlenstoff [2]).

Das Kleingefüge der siliciumhaltigen Eisensorten wird am Schlusse des Abschnittes gemeinsam besprochen werden.

Schwarzeisen.

Beim Sinken des Siliciumgehaltes auf 5 Proc. beginnt die Ausscheidung des Grafits das Eisenkorn ganz zu umhüllen. Auf dem Bruche sieht man Grafitblattoberflächen mit ihrer fast schwarzen Farbe und nur selten die körnigen, krystallisirenden Eisenbestandtheile, welche heller gefärbt sind.

Die Grafitblätter sind zwar oft gebogen und gekrümmt, im allgemeinen aber bilden sie doch gerade, oft scharf sechseckig, gewöhnlich aber dreiseitig umgrenzte Tafeln, welche normal zur Abkühlungsfläche stehen und unter sich mannigfache Winkel bilden. Jedes einzelne Grafitblatt ist schuppenförmig aus Tafeln aufgebaut, die der Regel nach als dreiseitig mit abgestumpften Ecken erscheinen. Auf ihnen lassen sich nicht selten farrnblattartige Ausscheidungen wahrnehmen, welche zu

---

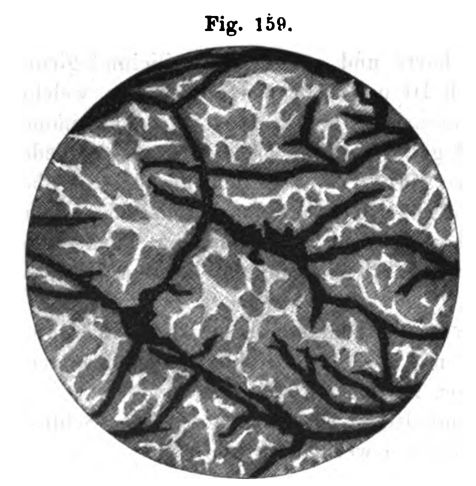
[1]) Eisenhüttenkunde, S. 307. — [2]) Erster Ergänzungsband, S. 100.

Tannenbaumkrystallen anwachsen, die bei weiterer Zunahme als körnige Masse die Grafitblätter einschliessen oder die von denselben gebildeten keilförmigen oder säulenförmigen Zwischenräume ausfüllen. Die Grafitblätter sind, wie man besonders an den mikroskopischen Schliffen wahrnehmen kann und wie dies ausführlicher bei dem Graueisen erörtert werden wird, die Ausgänge für die Krystallisationen.

Graueisen.

Graueisen ist das am häufigsten verwendete Roheisen, das Material der meisten Gusswaaren, und, wenn es $1^1/_2$ bis 2 Proc. Silicium und nicht über 0,1 Proc. Phosphor oder Schwefel enthält, das Material für den Bessemerprocess in dem sauren Verfahren. Im ersten Fall wird es kurz Giessereiroheisen, im zweiten Bessemerroheisen genannt.

Fig. 159.



Grafitisches Roheisen.

Mit abnehmendem Siliciumgehalte werden die Grafitblätter kleiner und häufiger; auch die Gruppenbildung derselben in fächerförmiger Anordnung wird ausgebildeter mit abnehmendem Siliciumgehalte, dagegen fehlt dann die strengere Anordnung senkrecht zu den Abkühlungsflächen.

Auf dem Bruche, welcher gleichmässig grau erscheint, tritt das Eisen neben den Grafitblättchen nur wenig hervor, immer durch hellere Farbe ausgezeichnet.

Auf mikroskopischen Schliffen, auf denen durch Schleifung und Politur die Grafitblätter ausgerieben werden, daher tiefer erscheinen, während bei nachfolgender Aetzung dieselben als unangegriffene Theile rippenartig hervortreten [1]), zeigen sich deutlich um dieselben gruppirt die tannenbaumartig ausgebildeten Eisenkrystalle (Krystalleisen) mit blattartig auslaufenden Zweigen (Fig. 159). Zwischen den Ausläufern zweier Blätter liegt das beim Schleifen weniger und beim Aetzen mehr angegriffene Homogeneisen, welches mit abnehmendem Siliciumgehalte zunimmt, während es bei reichlichem Siliciumgehalte auf kleine, durch convexe Bogen begrenzte Flecke zusammenschrumpft.

---

1) Die photographischen Bilder nach ungeätzten Schliffen zeigen daher die Grafitblätter hell, die nach geätzten Schliffen dunkel.

Lichtgraueisen.

Das siliciumärmste graue Roheisen, welches ganz besonders bei Holzkohlenbetrieb und kaltem Winde im Hochofen fällt, hat auf dem Bruche eine helle Farbe, welche bei Betrachtung mit dem blossen Auge leicht als weiss erscheint, durch die Lupe sich aber als hervorgehend aus dem Gemisch der schwarzen Farbe der Grafitblätter mit dem bläulichweissen Glanze des Eisens zeigt.

Es ist durch die Farbe des letzteren von einem Ferrosilicium mit verhältnissmässig geringem Siliciumgehalte zu unterscheiden, da dieses stets eine gelblichweisse Farbe besitzt; auch sind die Körner des Lichtgraueisens runder, als die mehr schuppigen des Ferrosiliciums.

Die Grafitblätter sind, wie auf den mikroskopischen Schliffen leicht zu erkennen ist, kurz und vielfach radial um eine gemeinschaftliche Axe gruppirt. Das Homogeneisen bildet oft zusammenhängende Theile, welche zuweilen schon eine strahlenartige Anordnung annehmen.

Allgemeine Kennzeichen des grauen Roheisens.

Mit 4 Proc. Silicium erreichen bei langsamer Abkühlung die Grafitblätter die grösste Ausbildung, darüber hinaus wird das Grossgefüge schuppig, von 4 Proc. abwärts bleibt es körnig, bis es bei sehr geringem Siliciumgehalte (0,5) strahlig zu werden beginnt. Mit der Grösse der Grafitblätter wächst die Grösse der Eisenkörner, so dass das Eisen mit abnehmendem Siliciumgehalte feinkörniger wird.

Als durchschnittliche Schmelztemperatur des grauen Roheisens nimmt man 1250° C. an [1]). Der geringste Schmelzpunkt alles kohlenstoffhaltigen Eisens scheint in den Grenzen des Graueisens zu liegen. Die Härte ist im Graueisen am geringsten, nimmt aber mehr mit der Häufigkeit, als mit der Grösse der Grafitblätter zu.

Im Durchschnitt rechnet man bei grauem Giessereiroheisen auf nicht mehr, als eine Zerreissfestigkeit von 12,5 kg, auf eine Bruchfestigkeit von 25,5 kg auf 1 qmm, jedoch steigen diese Zahlen im lichtgrauen Roheisen auch bis auf 30 und 50 kg.

Gefeintes Eisen.

Wird einem grauen Roheisen durch einen Oxydationsprocess (Feinen) das Silicium entzogen, so nimmt mit dem Schwinden des Siliciumgehaltes der körnige Bruch ein strahliges Gefüge an und die Grafitausscheidung vermindert sich, bis sie im gefeinten Eisen ganz aufhört.

---

[1]) Vergl. Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 295.

Das gefeinte Eisen zeigt alle Erscheinungen eines siliciumfreien, kohlenstoffhaltigen Eisens.

Die mikroskopischen Schliffe lassen eine ziemlich gleichmässige, sehr schöne Gefügevertheilung erkennen, welche als eine Zwischenstufe zwischen silicium- und manganhaltigem Roheisen erscheint, obwohl beide Elemente fehlen.

Einfluss des Siliciums auf die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

Der Einfluss, den Silicium auf die physikalischen Eigenschaften von schmiedbarem Eisen ausübt, ist sehr verschieden beurtheilt worden. Im allgemeinen herrscht die auf praktische Erfahrungen gegründete Ansicht vor, dass schon geringe Mengen Silicium dem schmiedbaren Eisen die Eigenschaften des Roth- und Kaltbruchs, welche man vereinigt Faulbruch nennt, ertheilen.

Turner[1]) fasst die Thatsachen wie folgt zusammen:

„Silicium giebt ein gesundes Flusseisen[2]) und vermehrt, wie der Kohlenstoff, Festigkeit[3]) und Härte. Ein Gehalt von mehr als 0,15 Proc. macht das Flusseisen ungeeignet zum Walzen (rothbrüchig). Zuweilen macht es das Flusseisen kaltbrüchig.

„Silicium macht Flusswaaren gesund, jedoch ist jeder Ueberschuss zu vermeiden, da Brüchigkeit und geringe Dehnbarkeit sonst die Folge sind. 0,3 Proc. wird im allgemeinen noch empfohlen."

Turner fand z. B., dass ein Zusatz von Silicium zu reinstem Bessemerflusseisen (also vor dem Zusatz von Ferromangan) die Rothbrüchigkeit vergrösserte, auf die Schweissbarkeit keinen Einfluss ausübte, die Elasticitätsgrenze hob und die Zerreissfestigkeit steigerte, dagegen Dehnbarkeit und Querschnittsverminderung beeinträchtigte, und dass nach diesen Richtungen schon einige Hunderstel Procent Silicium einen merkbaren Einfluss hatten. Die Härte nahm mit dem Siliciumgehalte zu. Bei 0,4 Proc. Silicium und 0,2 Proc. Kohlenstoff wurde ein bei hoher Temperatur zwar schwer verarbeitbares, doch im kalten Zustande zähes, sowie härtbares Eisen erhalten.

Würde die letzte Erfahrung sich allgemein bestätigen, so wäre daraus zu folgern, dass die für siliciumfreies Eisen bei 0,6 Proc. Kohlenstoff liegende Grenze der Härtbarkeit in Gegenwart von 0,4 Proc. Silicium auf 0,2 Proc. Kohlenstoff sinkt, also die Summe von Silicium und Kohlenstoff geeignet ist, denselben Einfluss auf die Härtbarkeit auszuüben, wie Kohlenstoff allein.

---

[1]) Stahl und Eisen 1888, S. 297. — [2]) Er versteht darunter ein blasenfreies Eisen, und thatsächlich benutzt man hauptsächlich, wie später gezeigt werden soll, Siliciumzusatz zum Dichtmachen des Flusseisens. — [3]) Nicht Dehnbarkeit.



Mit Recht führt indessen Ledebur[1]) an, dass die Turner'schen Versuche Zweifel über den wirklichen Siliciumgehalt lassen, da das benutzte Bessemereisen wahrscheinlich stets sauerstoffhaltig gewesen und daher Veranlassung zur Kieselsäurebildung gegeben haben werde.

Aus diesem Grunde verdienen die Mrázek'schen Untersuchungen, welche diesen Fehler ausschliessen, mehr Zutrauen [2]).

Die folgende Tabelle ergänzt die vorher (S. 185) angegebene bezüglich der Siliciumgehalte für kohlenstoffarmes (schmiedbares) Eisen.

Silicium in Procenten	Relative Härte [3])	Zugfestigk. in Kilogr. auf 1 qmm	Dehnung in Procenten	Querschnitts-verminderung in Procenten	Kohlenstoff in Procenten
0,0098	18	34,33	27,7	77,0	0,020
0,020	16	31,34	17,6	40,3	0,029
0,027	15	34,26	26,0	67,4	0,020
0,035	17	36,34	16,3	31,8	0,076
0,039	17	36,67	18,2	37,7	0,057
0,080	20	37,44	24,3	44,9	0,052
0,117	21	44,18	15,6	26,8	0,113
0,130	20	40,45	18,8	41,9	0,034

Neben dem Siliciumgehalte war ein von Spuren bis zu 1,5 Proc. schwankender Kohlenstoffgehalt und ein von 0 bis 1,24 Proc. schwankender Mangangehalt vorhanden.

Die Schwankungen des Kohlenstoffgehaltes sind allerdings nicht ganz zu vernachlässigen und daher in der letzten Spalte angegeben, aber doch insofern ohne erheblichen Einfluss, als der Kohlenstoffgehalt mit einer Ausnahme stets unter 0,08 Proc. bleibt.

Der vortreffliche Kenner des Stahles, Fridolin Reiser, sagt[4]) kurz:

„Silicium vermehrt die Empfindlichkeit des Stahls[5]) gegen Stösse, verringert die Festigkeit und Dehnbarkeit in der Kälte und in noch höherem Maasse in der Wärme."

Snelus[6]) nimmt an, dass Silicium in Mengen von 0,1 Proc. Flusseisen hart und kaltbrüchig mache. Nach demselben genügen 0,6 Proc. Silicium noch nicht, um bei Gegenwart von 0,1 Proc. Kohlenstoff besondere Sprödigkeit hervorzurufen, wogegen schon 0,2 Proc. Silicium bei 0,4 bis 0,5 Procent Kohlenstoff Kalt- und Rothbruch hervorrufen und 0,5 Proc. Silicium unter gleichen Umständen gefahrbringend wären. Die

[1]) Stahl und Eisen 1889, S. 1000. — [2]) Jahrbuch der k. k. Bergakademien XX (1872). — [3]) Nach Tabelle der Härtegrade, S. 183. — [4]) Härten des Stahls, S. 10. — [5]) Hier ist Werkzeugstahl gemeint. — [6]) Iron and Steel 1887, I, p. 34.



englischen Stahlfabrikanten verlangen bei mehr als 0,2 Proc. Silicium ein Heruntergehen des Kohlenstoffs unter 0,35 Proc.

Howe[1]) kommt, nachdem er die verschiedenen Meinungen besprochen und die Gegensätze zusammengestellt hat, zu folgenden Schlüssen:

„Wir haben einerseits die verbreitete Furcht vor Silicium, andererseits die Anschauung von dessen Unschädlichkeit. Thatsächliche Analysen haben darüber keinen Aufschluss gegeben. Ich glaube, dass Silicium im ganzen wahrscheinlicherweise oft und unter bestimmten Verhältnissen, besonders bei Stössen, Sprödigkeit, vielleicht auch Rothbruch verursacht, dass es aber in vielen und wahrscheinlich in der grossen Mehrheit der Fälle unschädlich ist, ja sogar die Zähigkeit vergrössern kann, sei es unmittelbar, sei es durch Beförderung der Dichtigkeit ... Wahrscheinlich beeinflusst es mehr hoch wie niedrig gekohltes Eisen und seinem Einflusse wird durch Mangan ein Gegengewicht gehalten."

Auf die Praxis haben die Anschauungen über den Einfluss des Siliciumgehaltes einen nicht unerheblichen Einfluss gehabt.

Der Amerikaner Dudley verlangt für eine gute Eisenbahnschiene 0,04 Proc. Silicium als Maximum, bei 0,30 Proc. Kohlenstoff, 0,35 Proc. Mangan und 0,10 Proc. Phosphor höchstens, und berechnet die Zusammensetzung nach Phosphoreinheiten von 0,01 Phosphor, deren jede gleich 0,02 Silicium, 0,03 Kohlenstoff oder 0,05 Mangan sein sollte. Das Maximum darf nach seiner Ansicht 31 Phosphoreinheiten sein.

Müller[2]) wies nach, dass danach sehr brauchbare deutsche Schienen 50 bis 80 Phosphoreinheiten haben würden, und knüpft hieran die Bemerkung, dass ein Siliciumgehalt von 0,2 bis 0,7 Proc. die absolute Festigkeit vermehre, ohne die Dehnung und Querschnittsverminderung zu beeinträchtigen.

Nach demselben Forscher erhöht Silicium weder die Naturhärte, noch die Härtbarkeit. Er fand, dass eine Probe Schienenflusseisen mit 1,5 Proc. Silicium und 0,2 Proc. Kohlenstoff durch ungehärtetes Flusseisen mit 0,4 Proc. Kohlenstoff geritzt wurde, dass 0,4 Proc. Silicium bei 0,3 Proc. Kohlenstoff mittelhartes Material gebe.

Erst bei 0,6 Proc. fängt nach seiner Ansicht die Grenze an, von welcher die guten Einwirkungen des Siliciums zweifelhaft zu werden beginnen; er glaubt deshalb 0,6 Proc. für Schienen, Radwellen, Träger, Winkel, 0,1 bis 0,25 Proc. für Schneidwerkzeuge, 0,2 Proc. für Sensen als zulässig bezeichnen zu sollen.

Ganz anders als im Schmiedeisen verhält sich ein Siliciumgehalt in dem Stahl, dessen Härtung Endzweck ist.

In dieser Beziehung wusste man längst, dass selbst der beste Werkzeugstahl 0,5 Proc. Silicium enthalten könne.

---

[1]) Engineering and Mining Journal 1887, I, p. 369, 386 u. f. — [2]) Glaser's Annalen 1882, X, S. 207.

Müller hat hierüber Versuche angestellt [1]), und zwar mit einem durch Zusammenschmelzen von 15 Proc. Silicium haltendem Ferrosilicium mit einem kohlenstoffhaltigen, sonst thunlichst reinen Eisen. Das Ergebniss war, dass Silicium bis zu 0,8 Proc. bei Schneidstählen keinen nachtheiligen Einfluss ausübt, dass vielmehr ein Siliciumgehalt von 0,5 bis 0,8 Proc. die Beschaffenheit des Werkzeugsstahls wahrscheinlich verbessert.

Silicium hindert zwar die Härtbarkeit des Stahls nicht, jedoch ist die Härtbarkeit dann nur vom Kohlenstoffgehalte abhängig. Kohlenstofffreies, siliciumhaltiges Eisen ist unhärtbar. Silicium kann also im Stahl Kohlenstoff nicht vertreten oder ersetzen [2]).

Was die Schweissbarkeit des schmiedbaren Eisens anbetrifft, so ist schon oben die Verschiedenheit vieler Ergebnisse erwähnt worden; so hat Mrázek Eisen mit 7,4 Proc. Silicium, Hadfield mit mehr als 1,5 Proc. Silicium dargestellt, welche bei geringem Kohlenstoffgehalte (Spur und 0,18 Proc.) sehr gut schweissten. Müller fand die Schweissbarkeit durch Silicium beeinträchtigt, Howe dagegen nicht.

Letzterer führt [3]) folgende Reihenfolge an, bei welcher die Eisenarten nach ihrer Schweissungsgüte geordnet sind:

1.	mit	0,14	Proc.	Silicium
2.	„	0,16	„	„
3.	„	0,07	„	„
4.	„	0,16	„	„
5.	„	0,14	„	„
6.	„	0,17	„	„
7.	„	0,15	„	„
8.	„	0,16	„	„
9.	„	0,10	„	„
10.	„	0,16	„	„
11.	„	0,20	„	„
12.	„	0,17	„	„
13.	„	0,27	„	„

Aus den Analysen von sechs Schweissproben, welche ein Sonderausschuss des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses überwachte [4]), ergab sich, dass die Schweissbarkeit in gewissen Grenzen mit dem Siliciumgehalte zunehme. Ledebur fand [5]) für die durchschnittliche Zusammensetzung eines schweissbaren Eisens 0,01, eines nicht schweissbaren 0,11 Proc. Silicium.

---

[1]) Stahl und Eisen 1888, S. 376. — [2]) Die Möglichkeit der Zusammenwirkung von Silicium und Kohlenstoff (S. 191) ist dadurch noch nicht ausgeschlossen, wenngleich unwahrscheinlich gemacht. — [3]) Nach Am. Inst. of Mining Engineer VI, p. 116. — [4]) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1883, S. 146 und Mittheilungen aus den königl. techn. Versuchsanstalten 1883, S. 70. — [5]) Glaser's Annalen 1882, S. 179.

Derselbe[1]) weist mit Recht auf die Unstimmigkeit der Ergebnisse der verschiedenen Experimentatoren hin.

Mrázek fand Eisenarten mit 7,42 bis herab zu 3,92 Proc. Silicium, mit Spuren bis 0,15 Proc. Kohlenstoff und 0 bis 1,24 Proc. Mangan, leicht schweissbar, dagegen ein Eisen mit 0,28 Proc. Silicium, 0,44 Proc. Kohlenstoff ohne Mangan und ebenso ein Eisen mit 0,16 Proc. Silicium, 1,50 Proc. Kohlenstoff und 0,24 Proc. Mangan unschweissbar.

Hadfield fand dagegen alle Eisen mit nicht mehr als 0,20 Proc. Silicium als unschweissbar.

Hupfeld hält erst ein Bessemerflusseisen von 0,6 Proc. Silicium, 0,5 Proc. Kohle und 1 Proc. Mangan nicht mehr für schweissbar.

Ledebur kommt auf den Schluss, dass die verschiedenartige Weise der Ueberführung des Siliciums in das Eisen Ursache der Abweichungen derartiger Ergebnisse sein möge. Thatsächlich wird die Verschiedenartigkeit der Ergebnisse wohl lediglich dem Umstande zuzuschreiben sein, dass bei einem gleichen Siliciumgehalte zweier Proben die eine das Silicium bereits theilweise, vielleicht auch ganz in oxydirtem Zustande, die andere dasselbe nur metallisch enthielt.

Nach allem übt Silicium keinen so grossen Einfluss auf die Schweissbarkeit des Eisens aus, dass er nicht durch geringe Aenderungen in der Menge anderer Elemente, namentlich des Kohlenstoffs, weit überwogen und namentlich gänzlich ausgeglichen werden sollte durch die sonstige physikalische Beschaffenheit des Eisens, namentlich dessen Schlackengehalt.

Ein nennenswerther Siliciumgehalt ist niemals nützlich im schmiedbaren Eisen. Zwar lässt sich durch Siliciumgehalt eine grössere Dichtigkeit und Freiheit von Blasenräumen erzielen, aber es gehört dazu so wenig Silicium, dass dadurch im übrigen die Eigenschaften des Eisens nicht berührt werden. Ein höherer Siliciumgehalt giebt dem schmiedbaren Eisen weder die durch Kohlenstoff erreichbaren Eigenschaften (Härtbarkeit, Vermehrung der Festigkeit), noch fügt er der Einwirkung des Kohlenstoffs neue nützliche Eigenschaften hinzu.

Das Kleingefüge des siliciumhaltigen Eisens.

Der Einfluss des Siliciums auf das Kleingefüge des Eisens ist kaum anders als durch die Ausscheidung von Grafit wahrzunehmen, welcher seinerseits zur deutlichen Krystallisation um seine Blätter führt. Die letzteren pflegen daher von Tannenbäumen umgeben zu sein. Diese

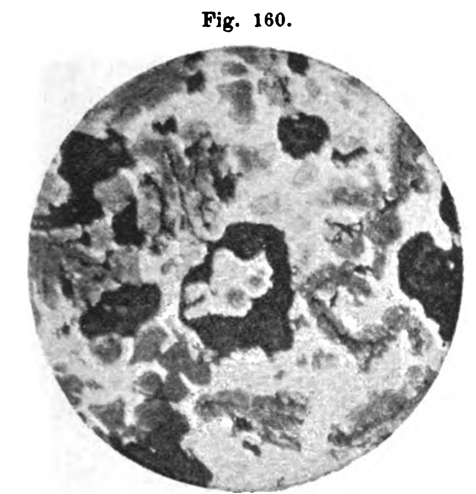
[1]) Stahl und Eisen 1889, S. 1000 u. f.

Krystallanhäufungen zeichnen sich stets durch die im Schliffe convex erscheinenden Umgrenzungen aus, welche die dazwischen liegende Eisenmasse als von concavem Bogen umschlossen erscheinen lassen.

Die folgenden Abbildungen zeigen diese Beschaffenheit; gleichzeitig gestatten sie den Vergleich zwischen den Erscheinungen in kohlenstoffhaltigem, aber siliciumfreiem oder siliciumarmem Eisen.

Die Form und das Kleingefüge der ausgebildeten Krystalle, welche ein jedes kohlenstoffhaltige Eisen bei langsamem Erstarren zeigt, wird nicht durch einen geringen Siliciumgehalt geändert. Der Mangel an Gleichartigkeit im Innern der Krystalle, welche die Abbildung eines Schliffes, parallel zur Aufwachsfläche eines siliciumhaltigen Krystalles in Fig. 160 zeigt, kann nicht auffallen, wenn die Ungleichmässigkeit in der chemischen Zusammensetzung des keineswegs chemisch reinen Eisens in Anschlag gebracht wird. Die von den eigentlichen Krystallen eingeschlossenen Räume sind ja mit erstarrter Mutterlauge erfüllt. Die Erscheinungen der verschiedenen Arten des grauen siliciumhaltigen Roheisens sind in den folgenden Figuren deutlich ausgeprägt:

Fig. 160.



Siliciumhaltiger Tannenbaumkrystall.

Die Figuren 161, 162 und 163 (a. f. S.) sind bei Koks erblasene Giessereiroheisenarten mit abnehmendem Siliciumgehalte. Fig. 164 (a. S. 197) giebt siliciumreiches Bessemerroheisen wieder.

Der Unterschied zwischen Koks- und Holzkohlenroheisen ist deutlich aus den beiden nach Zeichnung, nicht nach Photographie, hergestellten Abbildungen, Fig. 165 und 166 (a. S. 197), zu entnehmen, welche eine annähernd gleiche chemische Zusammensetzung haben [1]).

Fig. 165 zeigt das Gefüge des Holzkohlenroheisens, Fig. 166 den des Koksroheisens.

Alle Abbildungen sind wieder in einer Vergrösserung von 50:1 hergestellt.

---

[1]) Die sämmtlichen Abbildungen mikroskopischer Schliffe sind, wenn nicht ausdrücklich erwähnt ist, dass sie nach Zeichnungen dargestellt sind, nach Originalphotographien des Verfassers mittelst des Autotyp-Verfahrens erzeugt.

Diese beiden Eisensorten, von denen die erste (a.) bei Holzkohle in Rothehütte im Harz, die zweite (b.) bei Koks in Mathildenhütte bei Harzburg erblasen waren, hatten:

		a.	b.
Kohlenstoff	Grafit	3,57	3,48
	amorph	0,88	0,54
Silicium		1,41	1,50
Schwefel		0,01	0,02
Phosphor		0,22	0,45
Mangan		0,30	0,35

Bei dem Koksroheisen verlaufen die Grafitstrahlen ohne Verzweigungen und Kreuzungen auf weite Erstreckungen, das zwischen den



Fig. 161. Siliciumreiches Roheisen.

Fig. 162. Graues Giessereiroheisen.

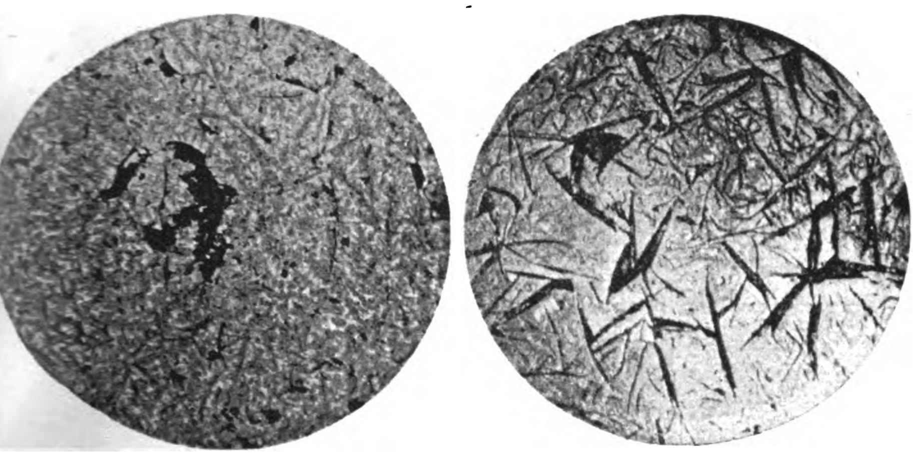
Krystallbäumen liegende Eisen hängt frei in grösseren Mengen zusammen; beim Holzkohlenroheisen sind die Grafitstrahlen kürzer, vielfach verzweigt und gekreuzt, die Grundmasse ist zerstreut in kleineren Partien vorhanden.

Gusseisen, d. h. umgeschmolzenes Roheisen, welches in Form von Gusswaaren übergeführt war, zeichnet sich wie im Bruche, so auch im Kleingefüge lediglich durch grössere Dichtigkeit aus, sonst aber entspricht sein Gefüge ganz dem Siliciumgehalte. Da dieser beim Umschmelzen gewöhnlich erheblich abnimmt, so ist es klar, dass das aus einem bestimmten Roheisen hergestellte Gusseisen ein dem geringeren Gehalte an Silicium entsprechendes Gefüge besitzt. Ist ein Gusseisen langsam erstarrt, so ist es kaum von einem gleich siliciumhaltigen Roheisen zu unterscheiden; je schneller es abgekühlt wird, um so weniger

haben die Krystallbäume Gelegenheit, sich um die Grafitblätter deutlich zu gruppiren.

Diesen Unterschied zeigen die Figuren 167 und 168 (a. f. S.).

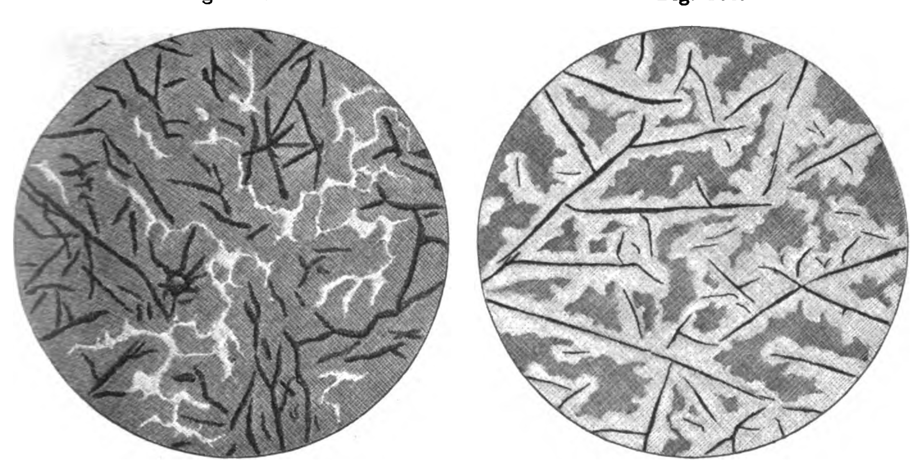
Fig. 163. Fig. 164.



Lichtgraues Roheisen. Bessemerroheisen.

Anders gestaltet sich das Kleingefüge beim Hartguss, der stets aus siliciumarmem Roheisen hergestellt wird.

Fig. 165. Fig. 166.



Holzkohlenroheisen. Koksroheisen.

Der innere Theil des Hartgusses zeigt deutlich den gewöhnlichen Zustand des Kleingefüges eines siliciumarmen Roheisens, Fig. 169 (a. f. S.). Der Uebergang zum weissen Theil ist durch eine strahlige Anordnung zu

erkennen, Fig. 170. Der weisse Theil dagegen entspricht genau dem Aussehen eines weissen, grafitfreien Eisens mit seinen beiden Gefügetheilen,

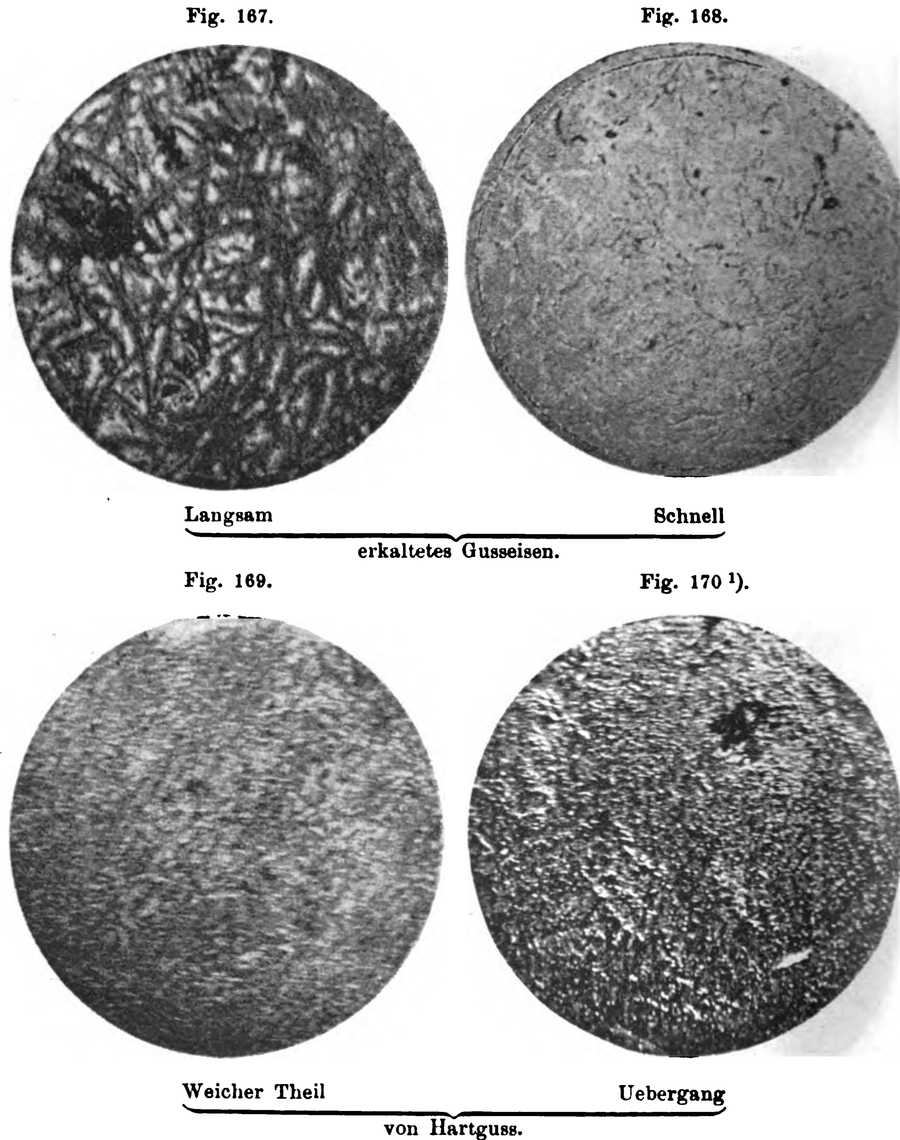


Fig. 167. Fig. 168.

Langsam Schnell

erkaltetes Gusseisen.

Fig. 169. Fig. 170 [1]).

Weicher Theil Uebergang

von Hartguss.

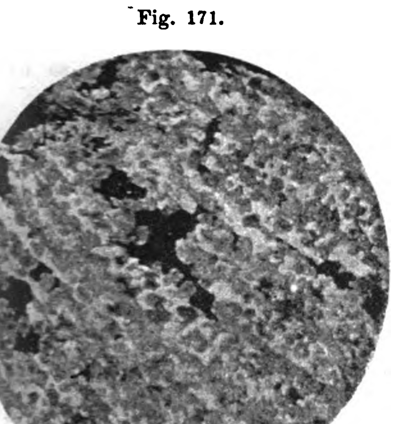
Fig. 171. **Das Krystalleisen erscheint in den Abbildungen dunkel, das Homogeneisen (die Grundmasse) hell [2]).**

---

[1]) Die Photographie ist bei schräg auffallender Beleuchtung hergestellt worden. — [2]) Nur in Fig. 166 ist die Darstellung umgekehrt.

Eigenthümlich ist im Gusseisen zuweilen die gruppenartige Anordnung, welche die einzelnen Krystallbäume zu anscheinend grösseren

Fig. 171.



Weisser Theil von Hartguss.

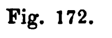
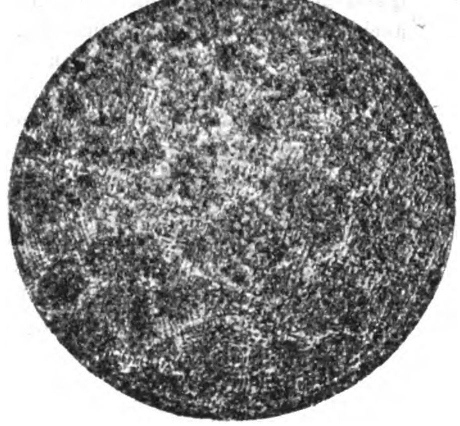


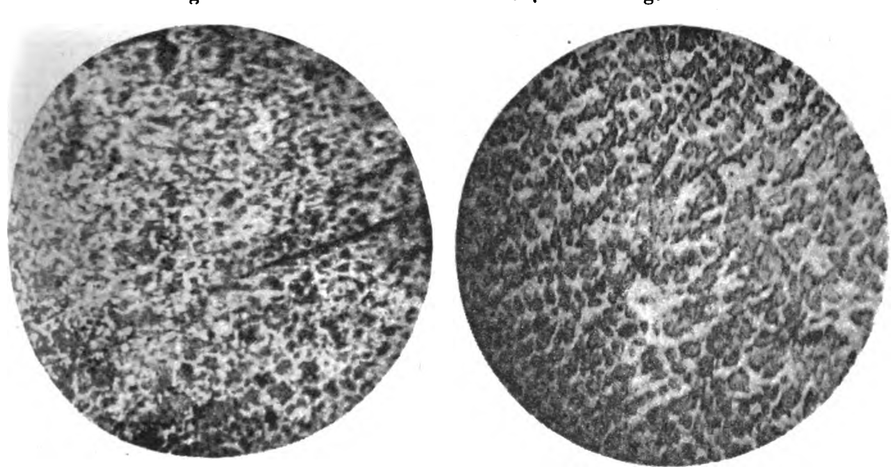
Fig. 172.



Gusseisen mit Zellenanordnung.

regulären Formen zusammenfasst und dem Ganzen dadurch ein mosaikartiges Ansehen giebt, eine Erscheinung, welche sich übrigens, wenngleich in kleinerem Maassstabe, auch im kohlenstoffarmen Eisen wiederholt.

Fig. 173. Fig. 174.



Stahlguss. Gefeintes Eisen.

Fig. 172 zeigt diese Gefügeanordnung sehr deutlich. Sie ist es, welche wohl **Osmond** und **de Werth** zu der Annahme von Zellen

(Polyëdern) erster und zweiter Ordnung veranlasst haben. Mir scheint mehr eine Abkühlungserscheinung vorzuliegen, welche etwa an die Absonderung von Basaltsäulen erinnert. Wie im Dolerit die Krystallbildung für sich von statten gegangen ist und sich dennoch säulenförmige (im Querschnitte meist fünfeckige) Absonderungen gebildet haben, so ist auch hier der Vorgang aufzufassen.

Verschwindet die Roheisennatur, sei es durch Verminderung des Siliciumgehaltes bei Zumischung schmiedbaren Eisens oder durch Oxydation, so verschwindet mehr und mehr auch das das siliciumhaltige Roheisen kennzeichnende Kleingefüge und macht einem Gefüge Platz, in welchem die zusammenhängenden Krystallgruppen einzelnen getrennten Krystallgruppen weichen.

Schmiedbarer, sogenannter Stahlguss und gefeintes Eisen sind in ihrem Kleingefüge durch Fig. 173 und 174 (a. v. S.) dargestellt. Die Nebeneinanderstellung der beiden Eisenarten ohne Grafit zeigt hier klar den Unterschied des Kleingefüges.

FÜNFTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DES MANGANS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Art und Höhe des Mangangehaltes.

Mangan, ein dem Eisen in vielen Beziehungen, namentlich in Bezug auf das Atomgewicht sehr nahe stehendes Metall, vereinigt sich zu Legirungen in allen Mengenverhältnissen mit dem kohlenstoffhaltigen Eisen, von Spuren Mangan im Kohleneisen bis zu Spuren Eisen im kohlenstoffhaltigen Mangan.

Mangan verhält sich dem Kohlenstoff gegenüber sehr ähnlich wie das Eisen. Wie ein hoher Kohlenstoffgehalt dem Eisen Sprödigkeit und eine grössere Schmelzbarkeit ertheilt, so giebt ein hoher Kohlenstoffgehalt dem Mangan die gleichen Eigenschaften (Rohmangan). Ebenso ertheilt ein geringer Kohlenstoffgehalt dem Mangan wie dem Eisen die Eigenschaft der Schmiedbarkeit, aber diese beginnt im Mangan erst bei einem weit niedrigeren Kohlenstoffgehalte als beim Eisen.

Ein Mangangehalt findet sich in den meisten kohlenstoffhaltigen Eisenarten. Im schmiedbaren Eisen steigt er von Spuren, mit Ausnahme des sogenannten Manganstahls, welcher 8 bis 10 Proc. enthält, der Regel nach nicht über 2, höchstens 2,5 Proc., im Roheisen erreicht er im Weisskorneisen bis 1,5, im Weissstrahl 4,5, im gewöhnlichen Spiegeleisen 10, im hochmanganhaltigen Spiegeleisen 20, im Ferromangan mehr als 20, der Regel nach 35, 45, 55 oder 75, selten über 83 Proc.

Einfluss des Mangans auf die Art und Menge des Kohlenstoffs.

Mangan wirkt auf Bindung des Kohlenstoffs im amorphen Zustande und auf Festhaltung des amorphen Kohlenstoffs im Zustande der Härtungskohle. In Gegenwart von Mangan verbindet sich Eisen auch bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenstoff. Beim Erstarren des kohlenstoffreichen Eisens hindert Mangan die Ausscheidung des Kohlenstoffs als Grafit. Trotzdem findet sich im manganhaltigen Eisen (auch ohne Einfluss von Silicium) zuweilen Kohlenstoff in Form von Grafit. Hierfür ist folgendes Experiment Dick's Beweis [1]):

Braunes Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) wurde durch Glühen von reinem kohlensauren Manganoxydul hergestellt. 12 Gew.-Thle. davon wurden

[1]) Vergl. I, S. 149.

mit 400 Gew.-Thln. Eisenoxyd und 92 Gew.-Thln. Kohle gemengt und in einem mit reinem Kohlenstoff ausgefütterten Thontiegel heftig erhitzt. Es wurden mehrere Könige erhalten, deren grössester zerbrochen und analysirt worden ist; sein specifisches Gewicht war 7,60; er enthielt Grafit, der nach der üblichen Behandlung gewogen wurde; das Gewicht des letzteren änderte sich nicht, als man ihn nachher mit einer starken Lösung kaustischen Kalis kochte. Das Eisen wurde als basisch-essigsaures Salz abgeschieden. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Eisen	95,97	96,26
Mangan	3,21	3,14
Grafit	0,56	0,40
	99,74	99,80

Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Mangan- und Kohlenstoffmenge besteht nicht. Zwar ist bei einem Mangangehalte von 8 bis 20 Proc. der Regel nach der Kohlenstoffgehalt gerade ausreichend zur Bildung eines Viertelkohlenstoffmetalls, $(Fe, Mn)_4C$, jedoch finden sich auch bei 12,3 Proc. Mangan nur 3,9 Proc. Kohlenstoff [1]). Der höchste Kohlenstoffgehalt scheint 7 Proc. zu sein. Bei 76,95 Proc. Mangan fanden sich in einem Ferromangan von Phönix bei Ruhrort 6,94 Proc. Kohlenstoff, dagegen wurden bei 86,95 Proc. Mangan in einem Ferromangan nur 6,37 Proc. Kohlenstoff gefunden.

Reines Mangan legirt sich dem Anschein nach mit höchstens 7,5 Proc. Kohlenstoff (Rohmangan, entsprechend dem Roheisen).

Einfluss des Mangans auf die physikalischen Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens.

Mangan erhöht im allgemeinen den Schmelzpunkt jedes kohlenstoffhaltigen Eisens, erhöht dessen Härte, ohne Härtbarkeit hervorzurufen, erhöht die Zerreissfestigkeit bei gleichzeitiger Verminderung der Dehnbarkeit, vermindert die elektrische und magnetische Leitungsfähigkeit, sowie den Temperaturcoëfficienten, verändert die Krystallform vom regulären in das rhombische System und vermindert das specifische Gewicht [2]).

Einfluss des Mangans auf die physikalischen Eigenschaften des Roheisens.

Der dem Auge kenntlichste Einfluss des Mangans auf das Roheisen ist die Aenderung der Krystallform, welche am deutlichsten im Ferromangan und im Spiegeleisen hervortritt.

[1]) Journal of the Iron and Steel Institute 1874, I, p. 73.

[2]) Das specifische Gewicht des reinen Mangans ist nach Brunner 7,14 bis 7,21, also etwa gleich dem des lichtgrauen Roheisens.

Ferromangan.

Ferromangan ist ein kohlenstoffhaltiges Eisen mit mehr als 20 Proc. Mangan. Es wird in sehr verschiedenen Zusammensetzungen, der Regel nach für den Handel, von 5 zu 5 Proc. gewährleistet, zwischen 35 und 80 Proc. erblasen; selten ist Ferromangan mit 80 bis 85 und mehr Procent Mangan begehrt.

Ferromangan ist sehr hart, spröde, auf dem Bruche von gelblichweisser Farbe und krystallisirt in Hohlräumen in säulenförmigen Krystallen, welche der Regel nach prachtvolle Anlauffarben (Gelb, Blau, Roth) zeigen. Die am besten ausgebildeten Ferromangankrystalle scheinen bei 50 Proc. Mangan zu entstehen. Darunter reihen sich die säulenförmigen Krystalle mehr und mehr zu Platten (Spiegeln) zusammen, darüber hinaus werden sie dünn, oft fadenförmig und machen endlich nicht selten einem körnigen Gebilde Platz. Der Bruch des dichten Ferromangans ist körnig, oft fast muschlig.

Das Kleingefüge des manganhaltigen Eisens wird am Schlusse des Abschnittes zusammengefasst und durch Abbildungen erläutert werden, soweit es sich an Schliffen unter dem Mikroskop wahrnehmen lässt, jedoch lässt sich eine Erläuterung desselben schon hier bei den einzelnen Eisenarten nicht ganz umgehen.

Die mikroskopische Untersuchung des Ferromangans ergiebt sehr viele Aehnlichkeiten mit dem Kleingefüge des Spiegeleisens; indessen ist die Spiegelfläche hier zur Säulenfläche zusammengeschrumpft; die krystallisirte Grundmasse ist in oft ganz deutlichen Tannenbaumkrystallen an und zwischen den Säulen vertreten und von denselben, langgestreckte Hohlräume ausfüllend, eingeschlossen.

Ferromangan von mehr als 80 Proc. zerfällt an der Luft vollständig zu Pulver, ohne dass eine nennenswerthe Oxydation nachzuweisen ist, wahrscheinlich also nur durch Zerspringen infolge des Druckes eingeschlossener Gase.

Hochmanganhaltiges Ferromangan zersetzt angesäuertes Wasser unter Wasserstoffentwickelung mit Lebhaftigkeit.

Häufig ist im Ferromangan Grafit eingeschlossen, welcher sich auch in oft ungeheuren Mengen beim Erstarren vor dem Hochofen ausscheidet. Offenbar ist das Ferromangan geneigt, bei hohen Temperaturen viel mehr Kohlenstoff zu lösen, als es bei der Abkühlung und beim Erstarren zurückhalten kann, und diese Ausscheidung braucht nicht immer auf einen Siliciumgehalt zurückgeführt zu werden.

Spiegeleisen.

Spiegeleisen ist kenntlich durch das grossblätterige Gefüge und die spiegelnden, glänzendweissen Krystallflächen.

Die Gefügeblätter stehen der Regel nach senkrecht zur Abkühlungsfläche und kreuzen sich in beliebigen Winkeln. Sie sind von sehr geringer Stärke und zeigen auf dem Bruche unter dem Vergrösserungsglase die Zusammensetzung aus noch schwächeren einzelnen Blättern. Die Blätter lassen zwischen sich Räume von prismatischer oder keilförmiger Gestalt, welche dann, wenn die Blätter sich in Hohlräumen abgeschieden haben, zuweilen unausgefüllt bleiben. Im übrigen sind sie mit einer körnigen Masse ausgefüllt. Solche rings von Krystallblättern umgebene Räume erscheinen oft als krystallartige Körper. Indessen haben Messungen stets ergeben, dass von bestimmten Winkeln keine Rede ist und dass daher Krystallkörper nicht vorliegen. Jedes Blatt erscheint durch Streifung als ein aus parallel angeordneten Säulen zusammengewachsener Körper [1]). Die Krystallform ist, da es an klar ausgebildeten Endflächen fehlt, bald als rhomboëdrisch, bald als rhombisch, bald als klinorhombisch erkannt worden. Die Wahrscheinlichkeit, abgeleitet aus der Analogie mit den Ferromangankrystallen, spricht für das rhombische Krystallsystem.

Mitscherlich [2]) führte die ersten Messungen aus und fand Winkel von 120°, Rammelsberg 116 und 130 bis 131°, dann rechtwinkelig vierseitige Tafeln mit einer Zuschärfung zweier gegenüber liegender Ränder, bei denen die Randzuschärfung 112° 23″ betrug. Martens glaubte aus den durch die Streifung begrenzten Säulen auf das rhombische System schliessen zu sollen.

Dürre [3]) beschreibt das Gefüge des Spiegeleisens wie folgt:

„Der Bruch reinen Spiegeleisens zeigt eine vorherrschend grossblätterige Textur; die Richtungen der Blätter stehen in einer gewissen Beziehung zu den Umrissen des Stückes, also zu den abkühlenden Oberflächen.

„Die Blätter bilden frei aufstehende, fächerförmige Zusammenhäufungen und nur an der Unterfläche der Massel (Gans) stehen sie auf einer fest zusammenhängenden, dichteren Metallmasse, aus welcher sie emporzusteigen scheinen.

„Die Blätterflächen des Bruches unterscheiden sich in ihrer Beschaffenheit wesentlich von den beschriebenen Krystallflächen. Einige derselben haben zwar auch die federartige, auf Anwachsstreifen deutende Zeichnung der eigentlichen bunten Krystallflächen, andere sind dagegen glatt oder zum Theil mit matteren Stellen oder Streifen überzogen. Betrachtet man die letzteren durch ein Vergrösserungsglas, so lösen sich die matten Stellen in körnige Ueberzüge oder Rinden auf, welche zwischen den Blättern liegen und Eindrücke auf denselben zurückgelassen haben.

---

[1]) Vergl. Martens, Zeitschr. deutscher Ingenieure 1878, S. 11, 205, 481; 1880, S. 398 und Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses, Sitzungsbericht 1882, S. 233.

[2]) Dürre, Constitution des Roheisens, S. 58, 1868.

[3]) S. 81.



„In besonderen Fällen bedecken die Verzweigungen solcher Körner die Spiegel und deuten auf ein Wachsthumsgesetz nach octaëdrischen Axen, obwohl bei reinem Spiegeleisen diese Erscheinung selten vorkommt.

„Die Querbrüche der Blätterbündel sind rauh und es wechseln auf denselben hellglänzende Streifen mit matteren Stellen. Die festeren, durch einen muscheligen Bruch ausgezeichnet, zeigen die Substanz der Krystallblätter im Querbruch, während die dunkleren Stellen von körniger Textur den Rinden entsprechen, die sich auf der Oberfläche der Blätter finden und daselbst matte Streifen und Flecken hervorbringen.

„Bei sehr reiner und vollkommener Spiegelbildung ist es schwer, Querbrüche zu erhalten, da sich alsdann jedes Bruchstück mit Spiegelflächen allseitig begrenzt findet und eine Menge irregulärer Polyëder entstehen, von lauter Absonderungsflächen, doch keiner Bruchfläche umgeben."

Dürre erörtert dann noch die durch verschiedenartige Abkühlung von unten und oben bei einer gegossenen Platte aus Spiegeleisen sich bildenden Blätterschichten, welche an ihrer Grenze (in der Mitte der Massel) der Regel nach mit frei entwickelten Blättern erfüllte Hohlräume einschliessen. In solchen Drusenräumen pflegt sich Grafit anzusammeln und entweder in deutlichen Täfelchen auszuscheiden oder gemischt mit Eisen einen gesprenkelten Kern zu bilden.

Diese zutreffende Kennzeichnung des Spiegeleisens von Dürre ist später durch Martens etwas vervollständigt worden, der auf Grund der Sorby'schen Vorschläge (1864) zur Untersuchung des Eisens in Form von ebenen Schliffen, 1878 mit der Beobachtung solcher durch Schleifen, Poliren und Aetzen hergestellten Präparate begann und deren Ergebnisse in der Zeitschrift deutscher Ingenieure [1]) mittheilte.

Er fand die Anschauung Dürre's bestätigt, dass die Blätterflächen theilweise eine Anhäufung parallel zu einander gelagerter Säulen rechteckigen Querschnittes zeigten, und dabei mit zierlich angeordneten zahllosen Tröpfchen bedeckt seien, während die glatten, rein weissen Flächen hin und wieder mit kleineren Krystallblättern oder Nadeln bedeckt erscheinen. Der Bruch in irgend einer Richtung durch den blattförmigen Spiegeleisenkrystall zeige stets eine rein weisse Farbe und einen fein muscheligen Bruch, normal zur Blattfläche dagegen ein strahliges Gefüge, dessen einzelne Strahlen der Regel nach senkrecht zur Blattoberfläche stehen.

Ein vermutheter constanter Winkel der eine Fächergruppe bildenden Blätter, welche zwischen sich die bereits erwähnten keilartigen Hohlräume einschliessen, hat sich durch weitere Beobachtungen nicht bestätigt.

Martens fand die Blätter von 0,1 bis 0,75 mm Stärke, jedoch kann hiermit nur die Dicke eines anscheinend gleichartigen Blattes, nicht die

---

[1]) 1878, S. 13, 205 und 481.

viel geringere Stärke der das einzelne Blatt zusammensetzenden Tafeln gemeint sein. Die Streifungen der am Rande stets gezackten Blätter fand derselbe in Uebereinstimmung mit Dürre sich in Gruppen kreuzend, die annähernd 60° mit einander bilden.

Das wesentlichste ist die Bildung der einzelnen Streifen aus anscheinend säulenförmigen Theilchen (Krystallen), welche parallel zu einander angeordnet sind und zu der Hauptaxe der Streifung unter 60 oder 30°, meist in zackenförmigen Enden auslaufen.

Die Blattflächen, welche beim Zerschlagen des Eisens erhalten und der Regel nach als Spaltflächen bezeichnet werden, zeigen das Merkmal der Erstarrungsflächen aus heissflüssigem Zustande, welches man auch an anderen krystallisirten Körpern wahrnimmt, d. h. ein anscheinend schuppiges Gefüge, welches in der Auflagerung kleiner Blatttheilchen auf der Hauptfläche begründet ist.

Auf denselben Blattflächen treten oft sehr schön geformte, farrnblattartig oder fächerförmig angeordnete Absonderungen auf, welche sich bei starker Vergrösserung als dendritisch herausstellen. Die Zweige stehen der Regel nach im einzelnen rechtwinkelig zu einander.

Obwohl diese Anordnungen sich im ganzen nicht geradlinig gestalten, sondern oft blattrippenartig gekrümmt oder fächerartig angeordnet erscheinen, so lässt doch die rechtwinklige Gruppirung im einzelnen auf zwei rechtwinkelige Axen schliessen, und da diese Verzweigungen offenbar den Uebergang zu den Tropfen bilden, deren Axenausbildung sie darstellen, so kann angenommen werden, dass sie den Anfang der tannenbaumartigen Krystallausbildung darstellen.

Nicht selten finden sich freie säulenartige Bildungen, welche mit der Zunahme an Mangan häufiger werden. Sie zeigen, selbst bei geringsten Dickenabmessungen, auf dem Bruche stets eine körnige Masse, welche zwischen den Blättern lagert, sobald diese nicht frei aufragen; und man darf daraus schliessen, dass diese Säulen nichts sind, als von Blättern eingeschlossene Massen, bei denen die Blätter nicht gegen einander geneigt (keilförmig), sondern annähernd parallel stehen. Hiernach ist es überhaupt vergeblich, aus den Endflächen der Säulen, wenn diese vorhanden sind, das Krystallsystem bestimmen zu wollen, wie Rammelsberg, Martens u. A. glaubten thun zu dürfen [1]).

Eine weitere auffallende Erscheinung sind tropfenartige Ausscheidungen in parallel angeordneten Reihen. Dieselben laufen in der Richtung der die Tafeln kennzeichnenden Streifungen, werden bei säulenartiger Ausbildung der Regel nach seltener, aber grösser und gehen endlich in octaëdrische (Tannenbaum-)Krystalle über.

Martens hält sie in Uebereinstimmung mit Dürre für ausgeschiedenes reines Eisen. In Wirklichkeit sind sie indessen nichts als deutlicher ausgebildete Theile der Grundmasse, welche während oder nach

---

1) Seite 206.

der Tafelbildung erstarrte, nachdem sie bei der ersten Krystallisation übrig geblieben war.

Richtiger hat Martens eine zweite Art der jenen Körnern ähnlichen Ausscheidung erkannt, indem er feststellte, dass sie nichts als Gasblasenhüllen seien. Dieselben sind, wenn das Gas nicht vor dem Erstarren entwich, rund, sonst kraterartig eingesunken.

Die bisher angegebenen Erscheinungen beziehen sich auf die natürlichen Absonderungs- und Bruchflächen des Spiegeleisens, welche immer den Linien des geringsten Widerstandes folgen. Geht man dagegen von diesen ab, indem das Spiegeleisen geschliffen und polirt wird, so zeigen sich abweichende Ergebnisse, welche Martens[1]) ebenfalls eingehend untersucht hat.

1. Schliffe, parallel zur Spiegelfläche.

Je nachdem der Schliff mehr oder weniger fern der Oberfläche eines Spiegels liegt, kommen verschiedene Erscheinungen zur Anschauung. Nahe der Oberfläche treten rundliche Flecke auf, welche, in einander fliessend, farrnartige Figuren bilden, näher der Mitte des Blattes sich in einzelne Theile auflösen und endlich verschwinden, so dass in der Mitte des Blattes eine gleichartige Fläche erscheint. Die Flecke und Figuren sind leichter angreifbar durch Säuren als die Grundmasse.

Diese gleichartige Grundmasse lässt bei weiterer Behandlung durch Aetzung eine schuppige, blätterige oder eine säulenförmige, krystallinische Textur erkennen.

„Gingen“ — sagt Martens — „bei den Spaltflächen die schuppenförmigen Gebilde in farrnblätterige oder fadenförmige über, so kann man bei den Schliffflächen häufig ebenfalls Andeutungen von diesen Uebergängen finden, und zwar am häufigsten und am deutlichsten an denjenigen Stellen, an denen die homogene Schlifffläche des Mittelnervs in die mit Aetzfiguren bedeckte Fläche eines Parallelschliffes übergeht.“

2. Schliffe, senkrecht zur Blattfläche.

Der Mittelnerv tritt scharf begrenzt aus der Umgebung hervor; zu beiden Seiten befindet sich eine Schicht parallel gruppirter, langgestreckter Körper in einer ähnlich angeordneten Grundmasse. Martens fand, dass die grösste Regelmässigkeit der Gruppirung da stattfinde, wo der Mittelnerv vollkommen regelmässig ausgebildet ist. Hier findet eine senkrechte Stellung zum Mittelnerv statt, während bei Störungen oder Endigungen des Mittelnervs Verschiebungen vorkommen, die trotzdem eine gewisse Regelmässigkeit zeigen.

---

[1]) A. demselb. O. S. 482 u. f.

Die säulenförmigen Theile stehen nach Martens im unmittelbaren Zusammenhange mit der Grundmasse, welche die langgestreckten Körper einschliesst.

Martens glaubte, ohne eine chemische Untersuchung angestellt zu haben, aus dieser Gruppirung schliessen zu sollen, dass das Spiegeleisen aus einem Gemenge einer chemischen Verbindung von Eisen und Kohle, dem rhombisch, faserig, splitterig bis säulenförmig abgesonderten Theile, und einem zweiten, aus reinem Eisen bestehenden, quadratisch krystallisirenden, tannenbaumförmig bis octaëdrisch sich darstellenden Theile bestehe.

Obwohl die Beobachtungen von Martens sehr sorgfältig angestellt sind, so erschöpfen sie doch nicht die Vorkommnisse; im Gegentheil ist dasjenige Vorkommen viel häufiger, bei welchem zahlreiche Blätter grosser Dünne durch dazwischen liegende körnige Massen verkittet werden, so dass ein dem unbewaffneten Auge sich als einzelnes Blatt darbietendes Stück bei der Betrachtung des Querbruches unter dem Mikroskope sich in zahlreiche Einzelblätter auflöst, das einzelne Blatt aber sich in jene Säulen spaltet, die ebenfalls oft durch körnige Massen verkittet sind. Dieselbe Grundmasse ist es, welche, hier offenbar später auskrystallisirend, als die tafelförmigen Krystalle, diese um so mehr durchdringt, je mehr sie am Aussenrande derselben liegt, aber auch da, wo scheinbar frei stehende Säulen erscheinen, mitten in deren Körper steckt. Es ist die Mutterlauge, welche von den Krystallen reichlich eingeschlossen ist. Wo diese Mutterlauge selbst ungehindert krystallisiren konnte, bildeten sich verzweigte (tannenbaumartige) Formen, wo sie daran gehindert war, körnige Massen.

Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, gestützt auf chemische Untersuchungen, etwas anderes zu finden, als dass die Grundmasse manganärmer als die Krystallmasse ist, eine genaue Analyse ist wegen der innigen Durchdringung ausgeschlossen.

Das allmähliche Uebergehen einer zusammenhängenden Schicht der krystallisirten Grundmasse in einzelne Tropfen (kreis- oder ovalförmige Gebilde) beim Abschleifen einer Blattoberfläche erklärt sich hieraus leicht.

Obwohl zwar die Tafeln und die der Grundmasse derselben angehörenden Theile eigentliche Krystalle bilden, so erscheinen doch deren Bestandtheile im mikroskopischen Schliffe annähernd homogen. Abgesehen von Spaltflächen, die als Risse auftreten, sieht man auch bei sehr starker Vergrösserung nichts weiter darin, als immer wieder eingeschlossene Theile des Krystalleisens, der tannenbaumartig oder farrnartig ausgebildeten eigentlichen Grundmasse, welche zwischen die Blätter einschiesst, eindringt und deren reine Ausbildung stört, welche die Ausfüllung der von Blättern eingefassten keilartigen oder prismatischen Räume bildet und welche auf der Oberfläche freier Blätter moosartige Auflagerungen erzeugt.

Dürre[1]) drückt diese Thatsache bereits im wesentlichen richtig aus, obwohl er noch keine Untersuchungen mikroskopischer Schliffe[2]) kannte:

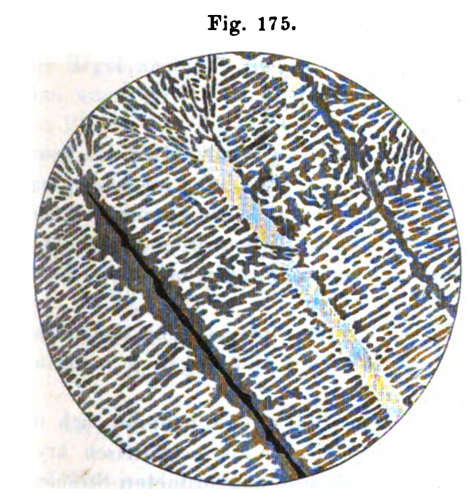
„Es scheint, als wenn beim Erstarren die Blätter des weissen Roheisens, von den am stärksten wirkenden Erstarrungsflächen aus, sich frei in einer körnig bleibenden Grundmasse ausgebildet haben. Die Grundmasse ist nicht flüssig, nur teigig oder krümelig gewesen, so dass den einzelnen, bereits ausgeschiedenen Krystallkörnern nur noch so viel Beweglichkeit blieb, um den Gruppirungsgesetzen zu folgen.“

Das Spiegeleisen pflegt bei langsamer Abkühlung unter Schlackendecke bei 8 bis 10 Proc. Mangan die grössten Blätterkrystalle zu zeigen, bei höherem wie niedrigerem Mangangehalte werden die Spiegelflächen kleiner und mehr und mehr langgestreckt (strahlig).

Wie es nach der einen Seite in Ferromangan übergeht, so finden sich Uebergänge nach der anderen Seite in Weissstrahl, welche man Kleinspiegel nennt; aber auch Uebergänge in graues Roheisen sind häufig.

In dem letzten Falle trennen sich der Regel nach in derselben Massel die beiden Eisenarten, das Spiegeleisen und das grafitische Eisen, scharf. Gewöhnlich nimmt das graue Eisen die Oberseite des Eisenstückes in anspruch.

Fig. 175.



Spiegeleisen.

Zuweilen befindet sich zwischen grauem Saume und Spiegeleisen eine Reihe von Drusen mit freien, blätterigen Krystallen. Die Blätter der unteren Eisenmasse sind bündelförmig angeordnet; in der dazwischen liegenden krystallisirten Grundmasse ist oft Grafit ausgeschieden.

Grafit findet sich auch auf den Spiegelflächen selbst. Umgekehrt ist der graue Saum oft durch ein Netzwerk weissen Eisens unterbrochen und geht in halbirtes Eisen über. Die Grafitblättchen sind dann oft radial in Kreisform angeordnet.

Die Ursache der Bildung eines grauen Saumes kann doppelt sein; entweder ist Mangan oxydirt, also verschwunden, und das zurückbleibende

[1]) Constitution des Roheisens (Textur des weissstahligen Eisens), S. 85.

[2]) 1868. 1864 waren dieselben bereits von Sorby begonnen, aber unbeachtet geblieben.

Silicium hat die Grafitausscheidung hervorgerufen, oder der Siliciumgehalt ist bei der Bildung der Spiegelblätter im unteren Theile in den oberen Theil verdrängt worden und hat dort die Grafitausscheidung hervorgerufen, oder endlich hatte das Eisen infolge seines Mangangehaltes in hoher Temperatur mehr Kohlenstoff aufgenommen, als es beim Erstarren im amorphen Zustande festzuhalten imstande war.

Die mikroskopischen Schliffe solcher Spiegeleisenstücke, welche gleichzeitig Spiegel und Grafit aufweisen, zeigen deutlich, dass sich die octaëdrischen Krystallisationen stets um den Grafit gruppiren. Da, wo die Blatt- oder Säulenkrystallisationen, welche sich um einen Mittelnerv ansammeln, mit jenen zusammenstossen, ist es oft schwierig, die beiden ganz ähnliche Formen bildenden Eisenarten zu unterscheiden; jedoch gelingt dies durch Festhaltung der Erscheinung, dass, vom inneren Theile aus gesehen, die octaëdrische Krystallisation stets durch concave Umrisse, die säulenartige durch convexe Umrisse begrenzt ist.

Ein typisches Bild eines Spiegeleisenschliffes in fünfzehnfacher Vergrösserung ist in Fig. 175 (a. v. S.) nach einer Zeichnung wiedergegeben.

Man ersieht daraus das regelmässige Auftreten der Tupfen, welche also Durchdringungen regulärer Eisenkrystalle durch die rhombischen Säulenkrystalle darstellen.

Weissstrahl.

Sinkt der Mangangehalt unter eine gewisse Grenze, etwa 4,5 Proc., so ist das Eisen nicht mehr imstande, das Maximum an amorphem Kohlenstoffgehalte festzuhalten; die schon bei einem der Grenze sich annähernden Mangangehalte schmal und undeutlich werdenden Spiegel (Halbspiegeleisen) verschwinden, um einem strahligen Gefüge Platz zu machen.

Die Strahlen stehen, wie die Blätter des Spiegeleisens, senkrecht auf den Abkühlungsflächen, sie sind um so breiter und länger, je manganhaltiger das Eisen ist.

Zwischen ihnen und in die Strahlen eindringend befindet sich in weit reichlicherem Maasse, als im Spiegeleisen, die octaëdrisch krystallisirende, körnige Grundmasse. Die blumig angeordneten Strahlen haben dem Eisen in Oesterreich den Namen „Blumiges Floss“ verschafft.

Je mehr der Mangangehalt steigt, um so mehr geneigt ist das Eisen, Gase zu absorbiren, welche, beim Erstarren entweichend, Blasenräume bilden. Die Grösse der Blasenräume (Lücken oder Lucken) giebt Veranlassung zur Benennung der hierher gehörigen Roheisenarten als grossluckiges und kleinluckiges Eisen. Je mehr Mangan- und Kohlenstoffgehalt abnehmen, um so mehr verschwindet die rein weisse Farbe des Spiegeleisens und um so mehr überwiegt die grauere und mattere Farbe des ausgeschiedenen Krystalleisens.

Das mikroskopische Bild der Schliffe von Weissstrahleisen ist erheblich von dem des Spiegeleisens verschieden. Es fehlen die scharf begrenzten Blätterquerschnitte, und die farrnartigen Gebilde greifen so in die manganhaltigen Massen ein, dass beide Gefügetheile, je nachdem man den einen oder den anderen als Hauptbestandtheil ansieht, eine farrnartige Anordnung zu haben scheinen.

Uebrigens giebt es unzählige Uebergänge, und mit der Abnahme des Mangangehaltes nimmt der nunmehr deutlich als annähernd homogene Grundmasse hervortretende, den Blättern des Spiegeleisens entsprechende Gefügetheil ab, bis er oft nur noch kleeblattartige Inseln bildet.

Das vorwiegende Krystalleisen aber schliesst seinerseits dann zahlreiche, losgetrennte Partien in seiner mit zunehmender Vergrösserung immer mehr in Einzelheiten zerfallenden Masse ein.

Weisskorn.

Weisskorn oder gemeines Weisseisen hat bei einem der Grenze des schmiedbaren Eisens (2,3 Proc.) sich nähernden Kohlenstoffgehalte und einem unter 1,5 Proc. sinkenden Mangangehalte beinahe oder ganz das strahlige Gefüge verloren und zeigt einen feinkörnigen Bruch. Dies (der Regel nach bei geringem Brennstoffverbrauch im Hochofen erzeugte, dann auch grell genannte) Roheisen ist der Regel nach stark blasig. Alle Blasen sind durch melonenartige Streifung oder Rippung, wobei jede Rippe aus zahlreichen, aufgewachsenen Kügelchen zusammengesetzt ist, gekennzeichnet.

Beim Erstarren scheidet es Blattern oder Narben in grosser Menge aus, welche manganreicher zu sein pflegen, als das Roheisen selbst.

Ein solches, dem unbewaffneten Auge weiss erscheinendes Weisskorn, enthält oft, wie die Besichtigung mit der Lupe erweist, Grafit ausgeschieden.

Allgemeines Verhalten des manganhaltigen Roheisens.

Während Ferromangan unter heftiger Rauchbildung und Auswerfung von Grafitschuppen aus dem Hochofen strömt, ist das Spiegeleisen in eine schwach leuchtende Flamme gehüllt, die auch über den gegossenen Masseln spielt und weissen Rauch ausstösst. Weissstrahl fliesst ruhig, aber mit Ausstossung knisternder Funken, welche ebenso wie die beim Erstarren sich auf der Oberfläche bildenden Narben zunehmen, je mehr der Kohlenstoff- und Mangangehalt abnimmt, bis sie das Maximum beim Weisskorn erreichen.

Die Festigkeit gegen Zerreissen und gegen Bruch nimmt mit steigendem Mangangehalte ab, erstere sinkt unter 4,5 kg, letzterer unter

10,5 kg[1]) auf 1 qmm. Die **Härte** steigt erheblich, so dass **weisses** Roheisen an sich für Giessereizwecke nicht brauchbar ist und, wenn es seiner Härte wegen erforderlich wird, bei möglichst geringem Mangangehalte durch plötzliche Abkühlung hervorgerufen werden muss.

Chemischen Einflüssen widersteht das manganreiche Roheisen besser, als das manganfreie; daher wird beim Aetzen der mikroskopischen Schliffe die homogene Grundmasse (die Blätter) weniger als das Krystalleisen angegriffen.

Der **Schmelzpunkt** sinkt mit dem Mangangehalte. Ferromangan schmilzt am schwierigsten.

Die **magnetischen Eigenschaften** des Roheisens werden durch steigenden Mangangehalt etwas später zerstört, als die des schmiedbaren Eisens; nach **Pourcel** wird Ferromangan mit 24 bis 25 Proc. Mangan in Pulverform nicht mehr vom Magneten angezogen, solches mit weniger Mangan (Spiegeleisen[2]) dagegen wird noch angezogen. Schon ein Spiegeleisen mit 10 Proc. Mangan wirkt indessen auf die Magnetnadel eines gewöhnlichen Compasses nicht mehr ein.

Einfluss des Mangans auf die physikalischen Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

Mangan erhöht die absolute Festigkeit, erhöht die Härte, vermindert die Dehnbarkeit und Zähigkeit des schmiedbaren Eisens. Bei 1,5 bis 2,5 Proc. Mangan wird das Eisen spröde, bei höherem Gehalte aber — 8 bis 10 Proc. — wieder zähe.

Die Härte wird durch Mangan erhöht, jedoch nicht die Härtbarkeit. Mangan macht das Eisen dicht durch Entfernung von Hohlräumen, wirkt also ähnlich wie Silicium, aber nicht in gleichstarkem Maasse.

Howe[3]) giebt eine Uebersicht über die von ihm und anderen gefundenen Ergebnisse von dem Einflusse des Mangans auf die Festigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens. Nach **Gatewood's** Versuchen hat Mangan innerhalb der Grenzen von 0,20 bis 0,60 auf die Festigkeit eines Eisens von 0,12 bis 0,22 Proc. Kohlenstoffgehalt nur sehr geringen Einfluss; nach **Howe's** eigenen dagegen lässt sich innerhalb der Grenzen von 0,17 bis 0,64 bei 0,12 bis 0,22 Proc. Kohlenstoff überhaupt eine Regel nicht aufstellen.

Deshayes[4]) glaubt gefunden zu haben, dass in der Gegend von 0,5 Proc. Mangan je 0,1 Proc. Mangan mehr, die absolute Festigkeit um $^1/_3$ soviel erhöht, als 0,1 Proc. Kohlenstoff, d. h. um 1,80 bis 2,06 kg auf

---

[1]) Bei weissstrahligem Roheisen 10,5 nach **Ledebur**, Roheisen, S. 28. — [2]) Stahl und Eisen 1885, II, S. 475. — [3]) Engineering and Mining Journal 1887, I, p. 423. — [4]) Ann. des Mines 1879, p. 549; nach **Howe**, Engineer. and Mining Journ. 1887, I, p. 439.



1 qmm, dass es ferner die elastische Grenze mehr als die Festigkeit hebt, aber die Dehnung vermindert, wenn auch nur um 0,5 Proc. auf 0,1 Proc. Mangan.

Mag auch der Einfluss des Mangans auf Festigkeit und Zähigkeit vorhanden sein, so ist er kein erheblicher, und die Annahme Dudley's[1]) ist nicht zutreffend, dass 5 Theile Mangan eine gleiche Wirkung, wie 1 Theil Phosphor haben.

Die von dem Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses veranlassten Versuche über den Einfluss des Mangans auf die Festigkeit des Eisens[2]) ergaben als Endresultat:

1. Für Eisen, von dem eine grosse Festigkeit verlangt wird, darf der Mangangehalt niemals 3 Proc. überschreiten, denn alle Eisenprobestücke mit höherem Gehalt lagen unter 78 kg Festigkeit auf 1 qmm. Das günstigste Verhältniss ergab sich für 0,95 Proc. Kohlenstoff bei 0,5 bis 0,6 Proc. Mangan.

2. Die Querschnittsverminderung liegt am günstigsten für 0,6 Proc. Kohlenstoff bei 0,30 bis 0,32 Proc. Mangan.

3. Der höchste Elasticitätsmodul fällt bei 0,29 Proc. Kohlenstoff auf 0,24 Proc. Mangan, die höchste Elasticitätsgrenze bei 0,43 Proc. Kohlenstoff auf 1,19 Proc. Mangan.

Gautier[3]) theilt folgende Verhältnisse mit:

Nr.	Kohlenstoff Proc.	Mangan Proc.	Elasticitätsgrenze kg auf 1 qmm	Zerreissfestigkeit kg auf 1 qmm	Verlängerung Proc.
			1. Für geringen Mangangehalt.		
1	0,420	1,000	29,1	72,5	4
2	0,450	0,521	27,3	54	24,2
3	0,467	1,060	35,7	65	21
4	0,515	1,305	43,5	82	15,7
5	0,550	2,070	28,0	71	0,53
6	0,560	1,370	40,0	80	6,8
7	0,560	2,008	48,7	89	9,5
8	0,700	2,560	22,2	28,5	—

[1]) Transact. of the Americ. Mining Engineers 1879, VII, p. 197. — [2]) Verhandlungen 1881, S. 509. — [3]) Les alliages ferro-métalliques p. 49 und Verhandl. d. Vereins zur Beförd. des Gewerbfleisses 1878.

Nr.	Kohlenstoff Proc.	Mangan Proc.	Elasticitätsgrenze kg auf 1 qmm	Zerreissfestigkeit kg auf 1 qmm	Verlängerung Proc.
			2. Für hohen Mangangehalt.		
9	0,47	7,22	—	42	1,56
10	0,61	9,37	—	50	5,46
11	0,85	12,29	42,8	60,2	3,50
12	0,85	14,01	—	55	1,56
13	1,50	15,22	—	67,2	1,04
14	1,54	18,40	49,4	78,4	0,78
15	1,60	19,10	59,0	78,2	0,78
16	2,10	21,69	—	55,1	8,59

Bei der plötzlichen Abkühlung in Wasser änderten sich Festigkeit und Dehnung wie folgt:

Nr. 10	erhielt	59,5	kg	Festigkeit,	14,84	Proc. Dehnung
„ 11	„	90	„	„	42,78	„ „
„ 12	„	103	„	„	44,44	„ „
„ 13	„	68,1	„	„	11,71	„ „
„ 14	„	82,1	„	„	10,00	„ „
„ 15	„	89,5	„	„	4,60	„ „
„ 16	„	51,2	„	„	10,93	„ „

Im allgemeinen ist also ein geringer Mangangehalt im schmiedbaren Eisen ohne wesentlichen Einfluss, wenigstens so lange er unter 2 Proc. bleibt; ein hoher ändert dagegen die Eigenschaften sehr bedeutend um.

Die Schweissbarkeit des schmiedbaren Eisens nimmt mit dem Wachsen des Mangangehaltes ab.

Manganstahl. Wie beim Silicium ändern sich die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens erheblich, sobald ein hoher Gehalt von Mangan damit verbunden ist, ohne dass der Kohlenstoffgehalt die untere Grenze des Roheisens erreicht.

Das Eisen, dann gewöhnlich Manganstahl genannt, wird trotz grosser Zähigkeit wegen seiner Härte sehr schwer bearbeitbar.

Nachdem schon früher Versuche mit einem solchen hochmanganhaltigen Eisen gemacht worden waren — z. B. von Washburn, der aus einem Materiale mit 7 Proc. Mangan bei 0,6 Proc. Kohlenstoff Eisenbahnräder herstellte —, so ist doch die Bedeutung in neuerer Zeit besonders durch Hadfield hervorgehoben worden.

Derselbe stellte zunächst fest, dass ein schmiedbares Eisen mit 2,75 und darüber bis 7 Proc. Mangan ein wegen seiner Sprödigkeit unbrauchbares Product sei, ein Eisen mit 7 bis 20 Proc. Mangan dagegen ungewöhnliche Festigkeit und Zähigkeit besitze.

Unter gleichen Verhältnissen verhielten sich die Lasten, welche einen Stab von 0,37 Proc. Kohlenstoff und 4,45 Proc. Mangan und einen gewöhnlichen Tiegelgussstahlstab zum Zerbrechen brachten = 3,8 : 12,2, während Stäbe mit 17 und 20 Proc. Mangan erst bei 30 und 38,6 brachen.

Ebenso liess sich ein (übrigens in der Rothglut sehr dehnbarer) Stab mit 0,4 Proc. Kohlenstoff und 4,9 Proc. Mangan pulvern, während Stäbe von 0,85 Proc. Kohlenstoff und 13,75 Proc. Mangan trotz Abschreckung in Wasser 102,3 kg Festigkeit bei 50,7 Proc. Dehnung und 108,8 kg Festigkeit bei 46 Proc. Dehnung besassen.

Die Härte wechselt sehr, sie ist bei 5 bis 6 Procent Mangan am grössten, sinkt bis 10 Proc., steigt dann wieder bis 22 Proc., ohne aber das Maass eines Eisens mit 5 Proc. zu erreichen. Ueber 22 Proc. hinaus stört der 2 Proc. übersteigende Kohlenstoffgehalt die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens, da das Eisen sich in Roheisen umbildet.

Von Bedeutung ist — was auch schon Mushet angiebt —, dass dieser Manganstahl ebenso wenig ein eigentlicher Stahl ist, wie Siliciumstahl. Er ist hart, aber nicht härtbar. Plötzlich abgekühlt, wird er nicht nur nicht härter, sondern ist sogar leichter durch die Feile angreifbar. Auch wird dieses Material durch plötzliche Abkühlung dehnbarer. Es wächst beim Härten Festigkeit und Dehnbarkeit, während beim eigentlichen Stahl die Dehnbarkeit abnimmt. Es ist offenbar hier nicht jene Ursache der Härtbarkeit, die Bindung von Härtungskohle, vorhanden, und daraus erklärt sich auch das von Barrett beobachtete Fehlen des Nachglühens bei der Abkühlung des hochmanganhaltigen, schmiedbaren Eisens.

Bei Gelegenheit einer Besprechung im Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses [1]) ist die folgende Zusammenstellung bisheriger Versuche gegeben worden:

Nach Howe wird durch 1,5 bis 2,5 Proc. Mangan die Sprödigkeit erhöht, dagegen ist Eisen mit 8 Proc. Mangan sehr zäh, bei fernerem Wachsthum des Mangangehaltes nimmt die Zähigkeit wieder ab. Eisen mit 8 bis 10 Proc. Mangan ist so hart, dass es ohne Härtung für Schmiedwerkzeuge benutzt werden kann.

Nach Hadfield hatte Manganstahl von 9,8 Proc. Mangan, 0,72 Proc. Kohlenstoff, 0,37 Proc. Silicium, 0,06 Proc. Schwefel und 0,08 Proc. Phosphor, 75 bis 83 kg auf 1 qmm Bruchfestigkeit und 22 bis 29 p. Mille Dehnbarkeit (auf 200 mm).

Hart gezogener Manganeisendraht mit 12,5 Proc. Mangan hatte roh 173 kg, ausgeglüht bei 20 p. Mille Dehnung 75 kg Festigkeit.

---

[1]) Sitzungsberichte S. 7, 1890.

Die Bearbeitung von Manganeisen mit 9 bis 10 Proc. Mangan ist sehr schwierig, bei mehr Mangangehalt kaum ausführbar, bei einem Mangangehalt von 17,5 Proc. und nur 0,8 Proc. Kohle ist es auf der Drehbank sehr schwer bearbeitbar, obwohl es in Wasser abgeschreckt doppelt gebogen werden kann, ohne zu brechen.

Barrett und Bottombey fanden die elektrische Leitungsfähigkeit des Manganstahls nur gleich 12 Proc. von derjenigen des Eisens; die Aufnahme von bleibendem Magnetismus war 0,02 Proc. gegenüber dem gewöhnlichen Stahl, der grösste induzirte Magnetismus im magnetischen Felde nur 0,3 Proc. von demjenigen des Eisens.

Zu Hörde[1]) fand man, dass bei langsam erkalteten Manganstahlstäben mit 10,3 Proc. Mangan und 0,69 Proc. Wasserstoff die Zerreissfestigkeit gering ist und dass das Material beim Zerreissen kurz abbricht. Wird dagegen ein solcher Stab langsam erwärmt, auf Rothglühhitze gebracht und rothglühend in Wasser von 28° C. abgelöscht, so nimmt die Zähigkeit bedeutend zu.

Ueber die Festigkeit giebt die oben angegebene Tabelle Aufschluss.

Das Kleingefüge des manganhaltigen Eisens.

Während sich im Grossgefüge ein Mangangehalt erst bei reichlicher Menge durch die säulen- oder blätterförmige Absonderung kenntlich

Fig. 176.



Ferromangan (70 Proc.)

Fig. 177.



Ferromangan (35 Proc.)

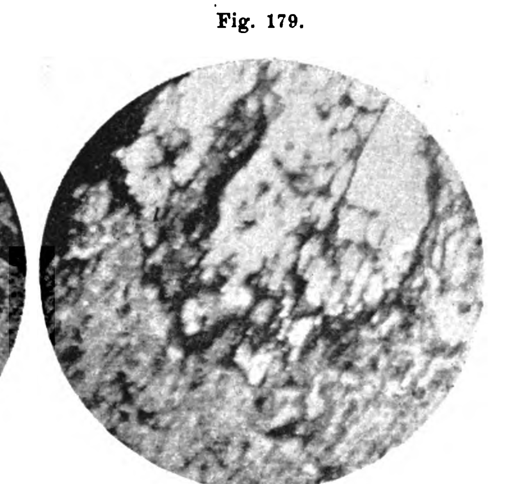
macht, ist schon ein geringer Mangangehalt auf Schliffen unter dem Mikroskop zu erkennen. Am deutlichsten treten die früher (S. 209) ge-

[1]) Hörder Bergwerks- und Hütten-Verein.

schilderten Kennzeichen beim Spiegeleisen hervor, dessen typisches Bild bereits in Fig. 175, S. 211 wiedergegeben war.

Fig. 176 und 177 stellen das Kleingefüge von zwei Arten Ferromangan dar; ersteres enthält 70, letzteres 35 Proc. Mangan. Man erkennt bei beiden deutlich die säulenartigen Krystalle, in welche die regulär krystallisirenden, zwischenliegenden, den kleineren Raum beanspruchenden Tannenbäume eingreifen, aber in dem hochmanganhaltigen Ferromangan ist fast die ganze Masse von den säulenartigen Krystallen ausgefüllt und ausserdem findet sich einiger, mechanisch eingeschlossener

Fig. 178. Fig. 179.



Spiegeleisen
Senkrecht Parallel
zu den Blättern.

Grafit vor, der beim Erstarren ausgeschieden, aber nicht fortgeblasen worden war.

In den folgenden Abbildungen des Kleingefüges von Spiegeleisen lassen sich mit bald grösserer, bald geringerer Schärfe alle jene Erscheinungen verfolgen, welche S. 208 u. f. als kennzeichnend für diese Eisenart dargestellt sind.

Fig. 178 bis 181 stellen echtes Spiegeleisen dar.

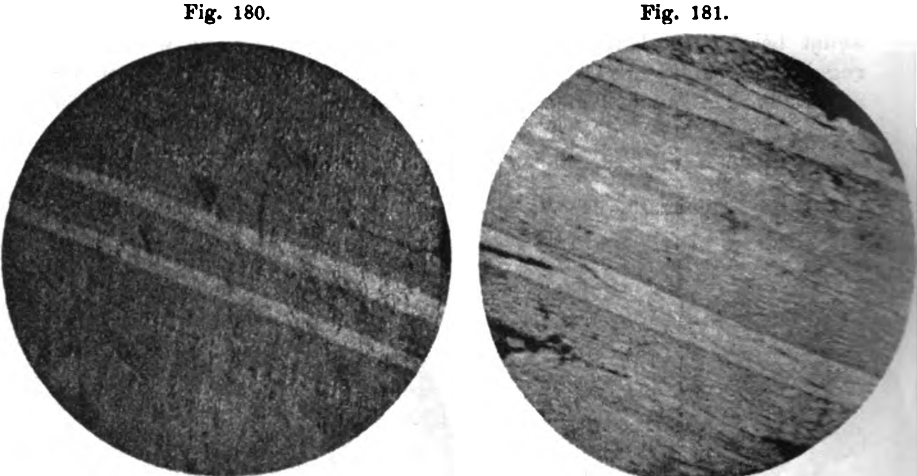
Fig. 178 zeigt das Ueberhandnehmen der Grundmasse in einem 8 Proc. Mangan führenden Spiegeleisen. Die Störungen der Krystallisation lassen sich an den einzelnen Krystallen deutlich wahrnehmen.

Fig. 179 stellt mehrere Blätter dar, welche in der Ebene des Schnittes liegen. Der Schliff steht also im wesentlichen rechtwinklig zu den späteren Schliffen. Die Umsäumung der Blätter mit Krystalleisen, welches sie durchdringt und dann jene typischen Tupfen hervorruft, wenn der Schnitt schiefwinklig zum Blatte steht, ist kenntlich.

Man vergleiche hiermit Fig. 175 auf S. 211.

Fig. 180 und 181 zeigen Schnitte, welche rechtwinklig zu den Blättern stehen und lassen die kennzeichnende Wechselordnung zwischen

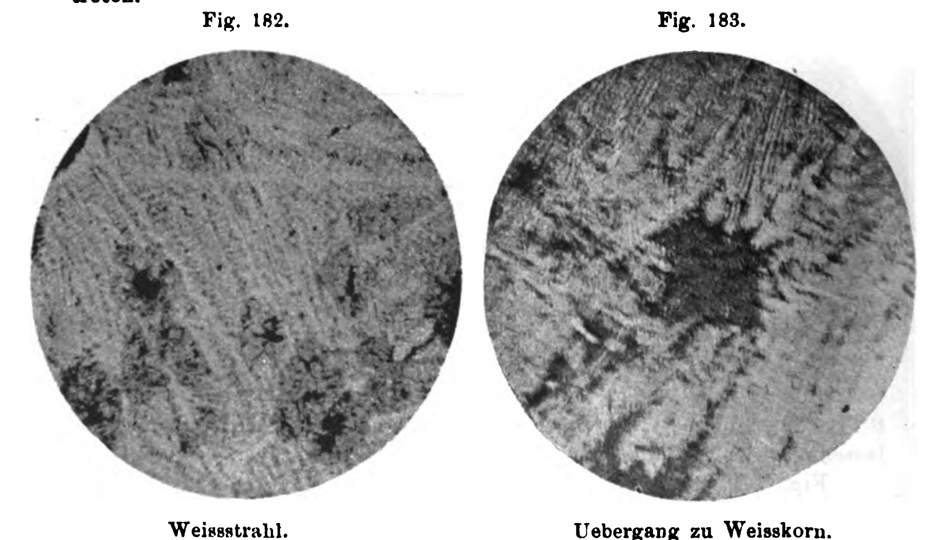
Fig. 180. Fig. 181.



Spiegeleisen, rechtwinklig zu den Blättern geschnitten.

diesen und dem Krystall- oder Homogeneisen, welche beiden letzteren für den allgemeinen Eindruck als zarte Wellenlinien erscheinen, hervortreten.

Fig. 182. Fig. 183.



Weissstrahl. Uebergang zu Weisskorn.

Mit abnehmendem Mangangehalte hören die Spiegel und breiten rhombischen Krystalle auf; es entstehen schmale, strahlenförmige Krystalle,

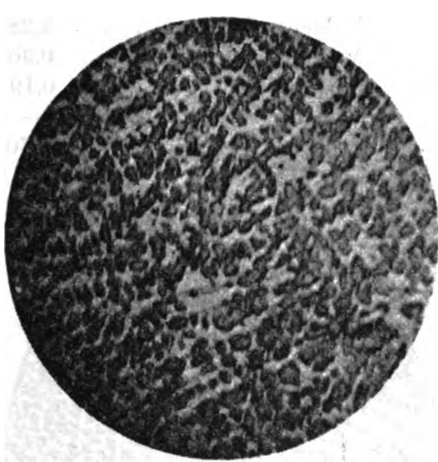
welche deutlich von regulärem Krystalleisen eingefasst sind, wie Fig. 182 zeigt, welches 2,5 Proc. Mangan enthält.

Fig. 184.



Weisskorn.

Fig. 185.



Gefeintes Eisen.

Bei weiter sinkendem Mangangehalte finden sich keine rhombischen Krystalle, aber die regulären Krystalle bleiben strahlenförmig angeordnet, wie Fig. 183 darstellt.

Fig. 186.



Manganstahl.

Endlich hört auch diese Anordnung auf und es zeigt sich das einfache Gefüge des Weisskorns in Fig. 184.

Verschwindet dagegen das Mangan ganz, wie im gefeinten Eisen, so tritt wieder das von früher bekannte Gefüge der Fig. 185 auf.

Auch im schmiedbaren Eisen äussert sich ein Mangangehalt in der säulenförmigen oder wenigstens streifenförmigen Anordnung der Elemente im Kleingefüge.

In Fig. 186 ist das Kleingefüge eines sogenannten Manganstahls abgebildet.

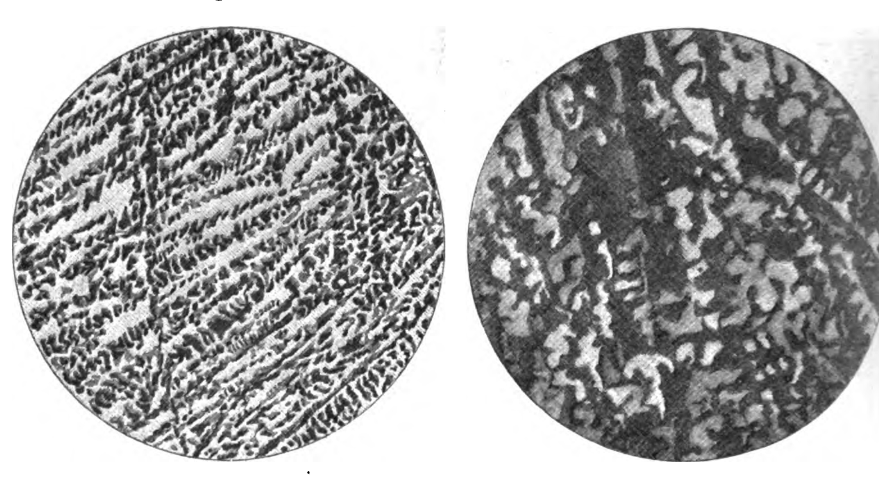
Der Unterschied zwischen weissem Koks- und Holzkohlenroheisen

ähnlicher chemischer Zusammensetzung ist in den folgenden beiden Zeichnungen (Fig. 187 und 188) wiedergegeben [1]).

Die Zusammensetzung ist wie folgt:

	Weisses Roheisen von Rothehütte (Holzkohle),	Terrenoire (Koks)
Kohlenstoff	3,28	3,20
Mangan	0,30	0,39
Silicium	0,19	0,20
Schwefel	—	0,01
Phosphor	0,70	0,56

Fig. 187. Fig. 188.



Weisses Holzkohlenroheisen. Weisses Koksroheisen.

Der Unterschied liegt in der feineren Vertheilung der Gefügeelemente des Holzkohlenroheisens.

[1]) Aus Journ. of the United States Assoc. of Charcoal Iron Workers. Vol. VII, Nr. 3 und Stahl und Eisen 1887, S. 393. Die Abbild. sind nach Zeichnungen hergestellt.

SECHSTER ABSCHNITT.

EINFLUSS

DES

MANGANS UND SILICIUMS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Gleichzeitiger Einfluss von Mangan und Silicium auf kohlenstoffhaltiges Eisen.

Der Umstand, dass Mangan und Silicium beinahe umgekehrten Einfluss auf kohlenstoffhaltiges Eisen ausüben, lässt es von vornherein als Regel erscheinen, dass nicht absichtlich beide Elemente in das Eisen übergeführt werden. Geschieht dies dennoch, so heben sich in einem bestimmten Grade die Einwirkungen auf.

Aus diesem Grunde hat sich auch die Herstellung des dem Ferromangan und dem Ferrosilicium entsprechenden eisenfreien Manganosiliciums nur in engen Grenzen eingebürgert. Dagegen wird häufiger eine eisenreiche Eisenmangansilicium-Legirung in der Praxis dargestellt, welche man zuweilen als Manganosilicium bezeichnet, häufiger aber im Handel Silicospiegel nennt. Beim Hochofenbetriebe ist es für den Gang des Ofens unvortheilhaft, auf die Reduction beider Elemente gleichzeitig hinzuarbeiten, und auch deshalb findet die absichtliche Herstellung selbst der an beiden Elementen ärmeren Arten von Roheisen, der halbirten Roheisensorten, nur ausnahmsweis und für besondere Zwecke statt. Bei der Erzeugung des schmiedbaren Eisens bleibt zwar oft ein Theil beider Elemente zurück oder wird von neuem eingeführt, aber dies geschieht meist absichtslos.

Manganosilicium.

Schon Brunner[1]), welcher zuerst die Eigenschaften des aus einer Fluor- oder Chlorverbindung mit Natrium reducirten Mangans beschrieben hat, fand, dass dieses Metall bei derselben Temperatur wie Gusseisen schmelze, sehr hart, einer hohen Politur (wie gehärterter Stahl) fähig sei, und an der Luft frei von Rost bleibe. Das Metall enthielt Silicium, dessen Menge bei zwölf verschiedenen Analysen sich zwischen 0,6 und 6,4 Proc. ergab. Wurde Kieselfluorkalium und Kieselsäure hinzugesetzt, so gelang es, ein 10 Proc. Silicium haltendes Metall zu erzeugen. Wöhler analysirte Proben, die von Brunner dargestellt waren, und bestätigte die

[1]) I, Seite 114.

vollkommene Richtigkeit der Beobachtungen desselben. Er veröffentlichte die folgenden Ergebnisse seiner Versuche: Eine Mischung zu ungefähr gleichen Gewichtstheilen von Fluormangan, kieselsaurem Kali, Kryolith ($6 NaFl + Al_2Fl_6$) und Natrium wird fest in einen vollständig trockenen irdenen Tiegel eingedrückt und dann mit einer Decke von Chlorkalium oder Chlornatrium versehen. Der Tiegel wird in einen gut ziehenden Windofen gestellt und erhitzt; hat die Reduction stattgefunden, so wird die Temperatur noch erhöht. Man erhält einen Metallkönig, welcher sehr hart, spröde und von etwas blätteriger Stuctur ist. Es wurde kein freies Silicium darin wahrgenommen; das Metall dagegen enthielt 11,7 Proc. davon. Es löst sich schwierig in Chlorwasserstoffsäure, da jedes Theilchen sich mit einer Lage grauen Siliciumoxyds überzieht, welches die fernere Einwirkung der Säure verhindert und erst durch eine Lösung kaustischen Kalis entfernt werden muss. Der Wasserstoff, welcher sich unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entwickelt, enthält Kieselwasserstoff beigemengt, aber nicht in hinreichender Menge, um freiwillige Entzündung herbeizuführen. Fluorwasserstoffsäure löst das Kieselmangan unter Entwickelung von stinkendem Wasserstoffgas.

Eine zweite Probe, welche durch Glühen einer Mischung des Doppelsalzes von Chlornatrium und Chlormangan mit Flussspat, Kaliumsilicat und Natrium dargestellt worden war, enthielt 13 Proc. Silicium. Das Metall zeigte sich gut geschmolzen, war sehr spröde, und hatte einige kleine Blasenräume, welche mit stahlfarbenen, säulenförmigen Krystallen ausgesetzt waren.

Ein ferneres Experiment wurde mit einer Mischung von geschmolzenem Chlormangan, Flussspat, Kieselfluorkalium und Natrium angestellt. Der erhaltene, schnell abgekühlte König war fast silberweiss und sehr spröde, sein Bruch war muschelig und sehr glänzend. Wöhler schiebt diese beiden letzten Eigenschaften darauf, dass das Metall nicht langsam genug abgekühlt worden war. Es enthielt nur 6,48 Proc. Silicium. Ein letztes Experiment wurde so angestellt, dass man eine Mischung von Chlormangan, Natrium, feinem Sande und Kryolith zusammenschmolz, und zwar die beiden letzten Substanzen im Verhältniss von 22 : 26. Der erhaltene König war schwach gelblich, zeigte Andeutungen krystallinischer Struktur und enthielt 11,37 Proc. Silicium [1]). Zwei Versuche, welche in grösserem Maassstabe mit Chlormangannatrium, Kieselfluorkalium und Natrium, aber ohne Flussspat, bei einer höheren und länger andauernden Temperatur vorgenommen wurden, ergaben keine Spur von Metall, obschon aus dem heftigen Geräusch im Anfang der Operation auf eine Reduction geschlossen werden musste. Es scheint, nach Wöhler, hieraus zu folgen, dass das zuerst reducirte Mangan bei höherer Temperatur seinerseits wieder auf das Chlornatrium einwirkte und unter Reduction von Natrium Chlormangan bildete; wogegen es nicht imstande

[1]) Ann. de chim. et de phys. 3, s. 54, p. 90, 1858 und 53, p. 359.

war, das Fluornatrium zu zersetzen, welches sich bildete, wenn Fluormangan angewendet wurde. Brunner versuchte zu entscheiden, ob die besonderen Eigenschaften des auf die angegebenen Weisen von ihm erhaltenen Mangans vielleicht Folge eines Gehaltes an Silicium seien, was wegen der Anwendung thönerner Tiegel nicht auffallend erschiene. Es wurde deshalb grob gepulvertes Mangan mit Chlornatrium, welches 1 Proc. chlorsauren Kalis enthielt, geschmolzen und das Ganze zehn Minuten lang bei einer zwischen Roth- und Weissglut liegenden Temperatur in Fluss gehalten, wodurch es gelang, den Siliciumgehalt auf etwa 0,1 Proc. zu vermindern.

Sefström stellte Mangan mit 8 bis 10 Proc. Silicium dar, indem er Manganoxyd mit Kieselsäure und Kohlenstoff reducirte. Er beschreibt das Metall als stahlgrau von Farbe und unlöslich selbst in Königswasser.

Ferromanganosilicium (Silicospiegel).

Caron[1]) hat aus Eisencarbonat und Mangancarbonat, unter Zuschlag von Kalkstein und Quarz, Eisenproben mit folgenden Mangan- und Siliciumgehalten erschmolzen:

Mangan			Silicium	
7,93	Mangan	und	0,05 Silicium	weiss
6,32	"	"	0,08 "	weiss
4,70	"	"	0,50 "	halbirt
3,81	"	"	0,55 "	grau
2,25	"	"	0,76 "	grau
3,90	"	"	0,50 "	grau
2,10	"	"	0,75 "	grau

Auch in dem kohlenstoffreichen, absichtlich für den Handel erzeugten Silicospiegel mit der Regel nach 2 bis 6 Proc. Kohlenstoff kommen beide Elemente in sehr wechselnden Verhältnissen vor. Der Regel nach enthält Silicospiegel 20 Proc. Mangan und 8 bis 12 Proc. Silicium. Auch diese Legirung wird im Hochofen erzeugt[2]).

Diese wechselnden Verhältnisse zwischen Mangan und Silicium zeigt die folgende Zusammenstellung[3]), aus welcher sich auch ergiebt, dass der Kohlenstoffgehalt mit der Zunahme von Silicium neben Mangan fällt.

Man sieht, dass zweifellose Roheisenarten, wie Nr. 4 mit 3,65 Proc. Kohlenstoff, trotz 4,58 Proc. Silicium, doch grafitfrei sein können, offenbar allein infolge des Mangangehaltes. Hier überwiegt also die Eigenthümlichkeit des Mangans diejenige des Siliciums in Hinsicht auf die Art des Kohlenstoffs.

---

[1]) Compt. rend. 57, p. 786. — [2]) Zuerst von Pourcel, vergl. Gautier: Les allinges ferro-métalliques, p. 96. — [3]) Erster Ergänzungsband, S. 100.

Nr.	Mangan Procent	Silicium Procent	Kohlenstoff Procent	Bemerkungen
1	30,14	9,76	1,74	grafitfreie Sorten von Hollway
2	28,89	8,81	2,13	
3	25,70	6,72	3,01	
4	27,13	4,58	3,65	
5	44,64	3,30	4,68	hochmanganhaltige und siliciumärmere Sorten
6	48,20	3,35	4,55	
7	68,64	0,43	5,79	
8	70,10	0,12	5,59	
9	79,36	0,87	5,69	
10	24,36	9,19	2,72	mit Grafitausscheidungen
11	2,11	8,33	2,42	Ferrosilicium

Halbirtes Roheisen.

Wie der Silicospiegel ein Bindeglied zwischen Ferromangan und Ferrosilicium, so bildet das halbirte Roheisen ein Bindeglied zwischen grauem und weissem Roheisen.

Man nennt ein Roheisen stark halbirt, wenn es vorwiegend weisses, schwach halbirt, wenn es vorwiegend graues Eisen auf dem Bruche aufweist.

Mit der Zunahme von Mangan wird das Eisen stärker, mit der Zunahme von Silicium schwächer halbirt.

Dass mehr das gegenseitige Verhältniss dieser beiden Elemente als die absolute Menge den Charakter bedingt, zeigen die folgenden beiden Analysen [1]).

Eisenart und Herkunft	Mangan	Silicium	Amorpher Kohlenstoff	Grafitischer Kohlenstoff
Stark halbirtes Eisen von Diosgyör . . .	2,88	2,54	0,74	1,78
Schwach halbirtes Eisen von Finspång . . .	0,32	0,63	0,44	2,26

Ebenso zeigt sich das halbirte Eisen im mikroskopischen Bilde des Schliffes dem gefeinten Eisen sehr ähnlich; jedoch treten die Grafitstreifen

[1]) Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 302.

(Grafitrisse) zuweilen noch charakteristisch hervor. Im übrigen behält das Mangan seinen vorwiegenden Einfluss auf das Gefüge. Es giebt vollständig ausgebildetes Spiegeleisen, auf dessen silberweissen Blätterbrüchen grauschwarze Sterne hervortreten; öfters ist auch der Uebergang zwischen einem grauen Saume und dem eigentlichen Spiegeleisen deutlich halbirt und von körnigem Gefüge.

Das meiste stark halbirte Roheisen gehört der Gattung des Weissstrahls an. Die übrigens anscheinend niemals eisenfreien Grafitblättchen sind dann kugelförmig angeordnet, so dass sie in jedem Querschnitte als Kreise erscheinen. Sie vertheilen sich zwar zuweilen ganz gleichmässig, sind aber der Regel nach seltener in der Nähe der Abkühlungsfläche und häufiger in der Mitte, wo sie nicht selten zu einem grauen Kern zusammenfliessen [1]).

Das meiste halbirte Roheisen, welches absichtlich zur Herstellung von Hartguss oder von schmiedbarem Guss erzeugt wird, ist splitterigen Gefüges, d. h. die Strahlen sind sehr klein geworden. Beim Erstarren scheidet sich der Grafit an allen Punkten langsamer Erstarrung, daher zumeist in der Mitte, ab. Dies bemerkt man besonders beim Hartguss, wo aus dem bei langsamer Abkühlung entstehenden halbirten Roheisen an der abgeschreckten Schale ein weisses, in der Mitte dagegen ein vollkommen graues Eisen entsteht.

Im Weisskorn scheidet sich der Grafit deutlich sternförmig gruppirt aus, eine Anordnung, die ebenso deutlich auf einem Bruche, als auf dem mikroskopischen Schliffe zu ersehen ist. Indessen tritt der Grafit immer im Gemische mit Krystalleisen auf, so dass die Ausscheidungen von grauer Farbe, welche das Auge erkennt, thatsächlich als graues Roheisen bezeichnet werden müssen.

Vom stark halbirten weissen Roheisen aus gehen zahllose Abarten bis zum lichtgrauen Roheisen. Die Sterne werden immer grösser und lassen bald nur noch ein weisses Netzwerk zwischen sich frei, wobei die anfangs kreisförmigen Begrenzungen allerseits in eckige übergehen.

Den Uebergang von stark zu schwach halbirtem Roheisen zeigt die Fig. 189 (a. f. S.); während Fig. 190 und 191 (a. f. S.) schematisch den Bruch eines stark und eines schwach halbirten Roheisens darstellen.

Das halbirte Roheisen entsteht sowohl durch Aufnahme von Mangan in siliciumhaltiges Roheisen, wie durch Aufnahme von Silicium in manganhaltiges Roheisen. Das letztere ist der häufigere Fall. Endlich entsteht halbirtes Roheisen auch aus gleichzeitig mangan- und sililiciumhaltigem Roheisen durch Entfernung (Oxydation) eines der beiden im Ueberschusse darin enthalten gewesenen Elemente, also sowohl aus weissem Roheisen durch Entfernung von Mangan, wie aus grauem Roheisen durch Entfernung von Silicium.

---

[1]) Vergl. Dürre, Roheisen, S. 103.

Grosse Biegungsfestigkeit zeichnet der Regel nach die halbirten Roheisenarten aus. Man benutzt sie besonders gern zur Herstellung von

Fig. 189.

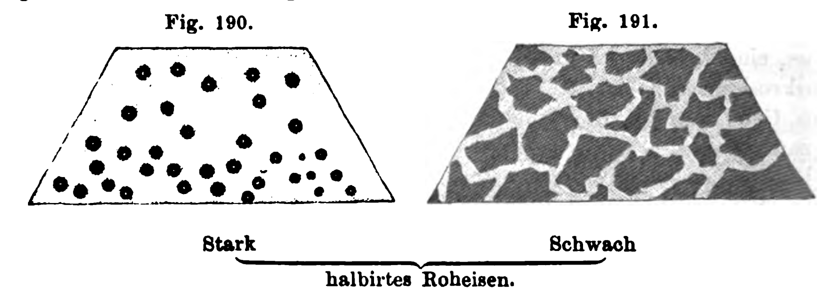


Uebergang von stark zu schwach halbirtem Roheisen.

Hartguss, da die geringe Menge Grafit, welche sich bei langsamer Abkühlung ausscheidet, beim plötzlichen Abkühlen verschwindet.

Die Härte des in gusseisernen oder stählernen Schalen plötzlich abgeschreckten Eisens hängt von mehreren Umständen gleichzeitig ab. In

Fig. 190. Fig. 191.



Stark Schwach
halbirtes Roheisen.

erster Linie ist die Zusammensetzung des Eisens maassgebend, in zweiter Linie die Schnelligkeit der Abkühlung, in dritter Linie die Beharrung in dem abgekühlten Zustande. Je mehr amorphen Kohlenstoff, je mehr Mangan und je weniger Silicium der Hartguss enthält, um so härter ist er; je schneller die Abkühlung erfolgte, um so mehr nimmt ebenfalls die Härte zu, aber eine nachträgliche Wiedererwärmung, z. B. von dem noch flüssigen Kerne aus, vermindert wieder dessen Härte. Aus diesem Grunde ist auch der Hitzegrad des zum Hartguss verwendeten Roheisens nicht gleichgültig. Für ein und dasselbe Verhältniss wird der Regel nach nur ein bestimmter Hitzegrad des flüssigen Roheisens die grösste Härte geben, während ein höherer, ebenso wie ein niedrigerer Hitzegrad mindere Härte veranlasst.

Die Ausscheidungen von Grafit (d. h. grauem Eisen) in Form von Kugeln in der weissen Grundmasse werden um so grösser und ent-

sprechend vereinzelter, je langsamer die Abkühlung erfolgt und je hitziger der Guss war.

Uebrigens wird Hartguss nicht nur aus einem bei langsamer Abkühlung halbirten, sondern auch aus einem bei langsamer Abkühlung ganz grauen Roheisen erzeugt, zeigt aber trotzdem auf dem Bruche des Uebergangs zur Abschreckungskruste die vollständigen Erscheinungen des ursprünglich halbirten Roheisens.

Ist der Siliciumgehalt so hoch, dass der Mangangehalt die Ausscheidung von Grafit durch die ganze Masse nicht hindern kann, so zeigt sich die Gegenwart des Mangans nur durch die Härte. So hat Pourcel[1]) bei sehr heissem Gange ein graues Roheisen mit 15 Proc. Mangan erblasen, welches aber so hart war, dass es sich zwar pulverisiren, aber nicht mit dem Meissel bearbeiten liess. Andere Roheisenarten enthielten 11 bis 13,5 Proc. Silicium und 17 bis 19 Proc. Mangan. Der Kohlenstoffgehalt zeigte sich am niedrigsten, nämlich 2 Proc., bei 13,2 Proc. Silicium und 17 Proc. Mangan.

Schmiedbares Eisen.

Im schmiedbaren Eisen treten ebenso die beiden Elemente Mangan und Silicium auf, und es bekämpfen sich dann auch hier ihre Einwirkungen, wie im Roheisen.

Obwohl weder Mangan, noch Silicium allein, noch beide vereinigt an sich die Härtbarkeit eines Eisens bedingen, sondern nur die Gegenwart von Kohlenstoff, so befördert doch bei der Gegenwart von Kohlenstoff im Stahl Mangan die Härtbarkeit, Silicium hindert sie. Im Schmiedeeisen erhöht Mangan in entsprechender Weise die Härte, während Silicium sie mindert. Pourcel[2]) glaubt gefunden zu haben, dass Eisenbahnschienen

von 0,90 bis 1,10 Proc. Mangan,
„ 0,00 „ 0,02 „ Silicium,
„ 0,50 „ 0,45 „ Kohlenstoff

die grösste Festigkeit mit der grössten Widerstandsfähigkeit gegen Schlagproben verbinden.

Uebrigens enthalten sehr viele Schienen gleichzeitig Mangan und Silicium, wie folgende Angaben[3]) beweisen (s. Tab. a. f. S.):

---

[1]) Stahl und Eisen 1883, I, S. 76. — [2]) Ebend. 1883, S. 78. — [3]) Ebenfalls von Pourcel mitgetheilt.



Herkunft	Mangan	Silicium	Kohlenstoff
Phönix	0,373	0,093	0,490
Krupp	0,373	0,139	0,323
Bochum	0,240	0,116	0,200
Union	0,240	0,046	0,284
Oberhausen	0,480	0,140	0,382
Osnabrück	0,586	0,466	0,170
Hoesch	0,453	0,291	0,330

Alle diese Schienen hatten den Anforderungen bei der Abnahme entsprochen, aber diejenigen, die den grössten Gehalt an beiden Elementen zeigen, hatten sich am wenigsten bewährt.

In gutem Werkzeugstahl finden sich ebenfalls beide Elemente neben einander.

So führt Müller[1]) folgende Mengen von Mangan und Silicium an, welche nach der Summe beider geordnet sind, während der Kohlenstoff in vierter Spalte beigefügt ist:

Laufende Nummer	Mangan	Silicium	Kohlenstoff
1	0,27	0,193	0,6 (?)
2	0,32	0,226	1,017
3	0,41	0,229	1,050
4	0,20	0,478	0,574
5	0,37	0,342	0,783
6	0,36	0,377	0,941
7	0,40	0,575	1,188
8	0,37	0,690	1,091
9	0,40	0,684	1,114
10	0,52	0,675	1,075
11	0,43	0,840	0,826

Kleine Phosphorgehalte, welche gleichfalls gegenwärtig waren, scheinen einen grösseren Einfluss ausgeübt zu haben, als der Wechsel in dem Gehalte an Mangan und Silicium.

Praktische Autoritäten, wie Reiser[2]), nehmen an, dass ein durch zu hohen Siliciumgehalt rothbrüchig gewordener Stahl durch einen Manganzusatz wesentlich verbessert werden könne.

[1]) Stahl und Eisen 1888, I, S. 376. — [2]) Härten des Stahls, S. 14.

Die Schweissbarkeit des siliciumhaltigen Eisens wächst mit dessen Mangangehalt. Nach **Mrázck** war ein Eisen mit 1,50 Proc. Silicium, 0,14 Proc. Kohlenstoff und 0,76 Proc. Mangan leicht, ein Eisen mit 1,39 Proc. Silicium, 0,17 Proc. Kohlenstoff ohne Mangan dagegen unschweissbar, ebenso ein solches mit 0,23 Proc. Silicium, 0,34 Proc. Kohlenstoff und 0,11 Proc. Mangan leicht, ein solches mit 0,28 Proc. Silicium, 0,44 Proc. Kohlenstoff, ohne Mangan unschweissbar. Doch war auch diese Regel nicht ohne erhebliche Ausnahmen.

Die Erklärung des Einflusses von Mangan wird hier in dessen leichter Oxydirbarkeit und der Bildung eines dünnflüssigen Mangansilicats zu suchen sein.

Die Festigkeit des mangan- und siliciumhaltigen schmiedbaren Eisens geht aus folgenden Zahlen hervor[1]):

Nr.	Kohlenstoff Proc.	Silicium Proc.	Mangan Proc.	Phosphor Proc.
1	0,875	0,322	0,772	0,085
2	0,287	0,233	0,693	0,076

Nr.	Elasticitätsgrenze		Bruchfestigkeit		Dehnung	
	roh kg	in Oel abgeschreckt kg	roh kg	in Oel abgeschreckt und geglüht kg	roh Proc.	in Oel abgeschreckt und geglüht Proc.
1	37,8	47,8	60,5	82,4	1,4	3,0
2	20,7	28,8	45,7	49,3	8,8	21,4

Die angegebenen Gehalte von Mangan und Silicium haben also trotz des nicht unbedeutenden Phosphorgehalts ungefähr gleiche Ergebnisse hervorgerufen, wie man sie von nur kohlenstoffhaltigem Eisen hätte erwarten müssen.

Eigenthümlich verhält sich ein schwach siliciumhaltiger **Manganstahl** (vergl. S. 216). Bei 14 Proc. Mangan, 1 Proc. Kohlenstoff und 0,3 Proc. Silicium ist derselbe dünnflüssig beim Schmelzen, giebt dichte, wenn auch stark schwindende Güsse, ist spröde, aber wird durch Abschrecken aus der Weissglut zähe. Ein solcher Siliciumgehalt ändert die Eigenschaften, die ein Mangangehalt allein hervorruft, wenig und die Festigkeit nimmt von 2 bis 5 Proc. Mangan auch in diesem Falle ab, steigt bis 14 Proc., erhält sich auf gleicher Höhe bis 20 Proc. Mangan und sinkt bei höherem Gehalte schnell[2]).

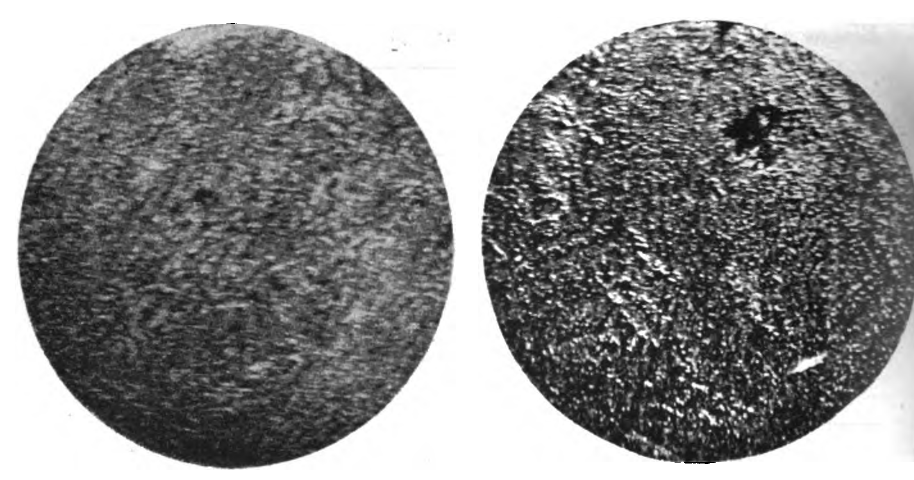
[1]) **Gautier**, Les alliages ferro-métalliques, p. 103. — [2]) Vgl. auch Journ. of the Iron and Steel Institute 1888; sowie **Howe**, Metallurgie of steel, p. 361.

Kleingefüge des silicium- und manganhaltigen Eisens.

Das Kleingefüge des silicium- und manganhaltenden Eisens entspricht den Voraussetzungen aus den Erscheinungen im grossen.

Im Roheisen treten Grafitbildungen zurück. Octaëdrisch krystallisirtes und säulenförmig ausgebildetes Eisen halten sich entweder die

Fig. 192. Fig. 193.



Schwach halbirtes Roheisen. Stark halbirtes Roheisen.

Wage oder eine von beiden Arten überwiegt. Die Ausgangspunkte beider Krystallisationen sind der Regel nach sehr deutlich.

Fig. 192 und 193 [1]) zeigen die Bilder eines schwach und eines stark halbirten Roheisens mit Mangan- und Siliciumgehalt.

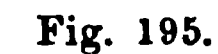
Die beiden Fig. 194 und 195 stellen den Unterschied zwischen halbirtem Koks- und Holzkohlenroheisen annähernd gleicher Zusammensetzung nach Zeichnungen dar.

Die chemische Zusammensetzung war:

	Halbirtes Roheisen	
	Rothehütte (Holzkohle)	Seraing (Koks)
Grafit	2,33	2,12
Amorpher Kohlenstoff . .	1,08	0,98
Silicium	1,03	0,99

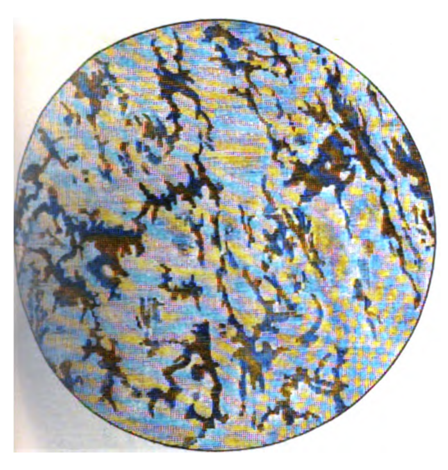
[1]) Vergl. Fig. 191 u. 190, Seite 230, welche das gleiche Gefüge schematisch wiedergeben.

	Halbirtes Roheisen	
	Rothehütte (Holzkohle)	Seraing (Koks)
Mangan	0,27	0,25
Schwefel	Spur	0,06
Phosphor	0,37	0,29



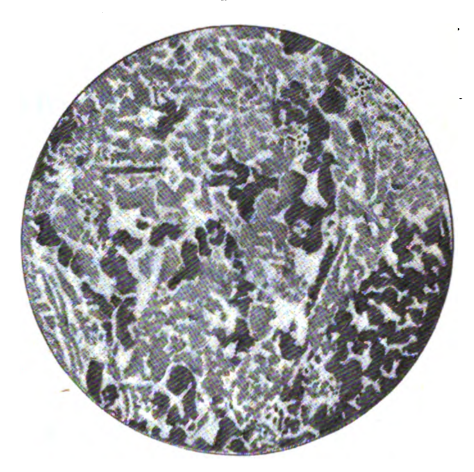
Der Unterschied ist nur der, dass das Koksroheisen deutlicher getrennte, gröbere Krystallisationen zeigt, während das Holzkohlenroheisen

Fig. 194.



Halbirtes Holzkohlenroheisen.

Fig. 195.



Halbirtes Koksroheisen.

feinere, zusammenfliessende, octaëdrische Krystallbäume, und daher kleinere, zarter geformte Zwischenfelder aufweist.

Das Kleingefüge im schmiedbaren Eisen wird insofern von dem gleichzeitigen Gehalte beider Elemente beeinflusst, als die streifige oder säulenförmige Anordnung, welche durch den Mangangehalt hervorgerufen wird, anscheinend mit zunehmendem Siliciumgehalt zurücktritt; jedoch bedarf diese Angabe noch der Bestätigung durch weitere Untersuchungen.

SIEBENTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DES PHOSPHORS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HÄLTIGEN EISENS.

Phosphor und Eisen.

Eisen und Phosphor verbinden sich in allen Gewichtsverhältnissen bis hinauf zu 26 Proc. Durch directes Zusammenschmelzen von Eisen mit Phosphor gelingt es nicht, höhere Verbindungen zu erzielen.

Hilgenstock[1]) stellte eine Verbindung mit 25,65 Proc. Phosphor dar. Brackelsberg[2]) erhielt im Tiegel aus Calciumphosphat, Eisenoxyd und Kohle Eisen mit 26,36 Proc. Phosphor.

Eisen und Phosphor verbinden sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; aber wenn Phosphor mit rothglühendem Eisen in Berührung kommt, tritt chemische Verbindung unter Verstärkung der Glüherscheinung ein.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe_6P. Das direct auf eben beschriebene Weise erhaltene Product entspricht dieser Formel; es ist leicht schmelzbar und dann sehr flüssig; es durchdringt nicht die Wandungen von Thontiegeln. Percy hat viele Kilogramme desselben auf einmal dargestellt, indem er Stückchen Phosphor auf kleine Schnitzel dünnen Eisenbleches oder Eisendrahtes oder auf Eisenfeilspäne, welche in Tiegeln zur Rothglut erhitzt waren, fallen liess, wobei der Luftzutritt so vollständig wie möglich abgesperrt wurde. Dieser Process ist indessen verschwenderisch zu nennen, denn ein grosser Theil des Phosphors entweicht dabei, mag man auch noch so viel Vorsicht anwenden. Es gelang nicht, auf diese Weise viel mehr als 8 Proc. Phosphor in das Eisen überzuführen. In einem ziemlich grossen Stücke wurden 8,23 Proc. Phosphor nachgewiesen und in einem anderen von Hochstätter im Laboratorium Percy's aus Eisendraht dargestellten 8,28 Proc. Obwohl ein Theil des letzteren nochmals in ähnlicher Weise mit Phosphor behandelt wurde, so stieg der Gesammtgehalt daran doch nur auf 8,405 Proc. Es ist wohl möglich, dass die so erzielten Producte nur aus Eisen bestehen, welches eine phosphorreichere Verbindung, etwa Fe_2P, in Lösung oder feiner Vertheilung enthält. Die Thatsache, dass das phosphorhaltige Eisen in ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, ist kein Beweis

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenkunde 1883, S. 659. — [2]) Howe, Engineer. and Mining Journ. 1887, 44, p. 9.

für das Gegentheil; denn Professor Josiah Cooke hat z. B. gezeigt, dass Legirungen von Antimon und Zink in sehr verschiedenen Verhältnissen doch dieselbe Krystallform haben.

Eine auf die angegebene Weise, durch directe Verbindung hergestellte Probe, welche im Tiegel abgekühlt war, hatte folgende Kennzeichen: Die obere, flache Decke war sehr krystallinisch und zeigte lange, schmale, in einander geflochtene Krystalle; ähnliches konnte man auch auf der übrigen Aussenfläche ringsherum bemerken. Als das Stück zerbrochen wurde, fand man ausgezeichnet schöne, glänzende und irisirende, säulenförmige Krystalle nach der Mitte zu, wo sich viele Hohlräume zeigten. Diese Krystalle, sowie diejenigen, welche sich an den schmalen Seiten des Stückes fanden, hatten meist an der Oberfläche eine blaue Farbe, etwa wie eine angelassene Uhrfeder [1]).

Der Bruch war sehr uneben und verwirrt krystallinisch, zeigte sofort nach der Herstellung eine grauweisse Farbe, lief aber bald etwas an und erschien dann mehr röthlichgrau. Diese Phosphorverbindung des Eisens lässt sich leicht pulverisiren, ist sehr hart, wird schwach von Feldspat, durchaus nicht von Apatit geritzt und stark vom Magneten angezogen. Das specifische Gewicht eines der Masse entnommenen Stückes war 7,245. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel Fe_6P ausdrücken. Das Phosphoreisen ist in kalter oder heisser Chlorwasserstoffsäure nur theilweise löslich unter Entwickelung von Wasserstoff und Zurücklassung eines schwarzen Pulvers. Dieser Rückstand befindet sich im Zustande äusserst feiner Zertheilung, so dass er sich sehr langsam absetzt und leicht durch das Filtrum geht. Verdünnt man die heisse, concentrirte, saure Lösung, in welcher der Rückstand aufgeschwemmt ist, so kann man einen Geruch nach Phosphorwasserstoff deutlich wahrnehmen; aber wenn dieselbe Lösung im kalten Zustande verdünnt wird, lässt sich nichts von einem solchen Geruche bemerken. Nach dem Absetzen zeigte der Niederschlag, wenn er mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet worden war, eine dunkelbraune Farbe. Erhitzte man ihn vor dem Löthrohr, so brachte er eine blaue Färbung der Flamme hervor und entwickelte Geruch nach Phosphor, konnte auch zu Kugeln von Phosphoreisen geschmolzen werden. Das Phosphoreisen wurde vollständig beim Erhitzen mit heisser Schwefelsäure zersetzt, wobei sich schweflige Säure entwickelte und ein

---

[1]) Professor Miller in Cambridge untersuchte diese Krystalle näher und fand sie in quadratischen Säulen bestehend, mit ausserordentlich glänzenden und ebenen Flächen, ohne eine Spur von Endflächen irgend welcher Art. Sie sind meistentheils mit den beiden Enden an der krystallinischen Grundmasse festgewachsen; brach man sie nun los, so zeigten die Enden sehr schlechte, häufig durch muscheligen Bruch unterbrochene Spaltungsflächen. Beim Herausbrechen eines Krystalls fand sich die Oberfläche zweier Flächen, welche frei gelegen hatten, goldgelb, die der beiden anderen zinnweiss, woraus zu folgen schien, dass letztere Spaltungsflächen waren; letztere reflectirten das Licht nicht so gut als erstere, aber immerhin besser, als die beim Durchbrechen am Ende erzeugten.

glimmeriger, weisser Niederschlag von schwefelsaurem Eisenoxyd entstand. Es löst sich nur theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines ähnlichen Rückstandes, wie der von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure herrührende. Langsam, aber vollständig löst es sich in starker Salpetersäure oder in Königswasser, auch in verdünnter Salpetersäure löst es sich bei Anwendung von Hitze. Weder eine kalte noch eine heisse, wässerige Lösung von Kali übt eine Einwirkung auf das Phosphoreisen aus. Schmilzt man es mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Natron bei Rothglut, so wird ein schwarzes Product erzielt, welches magnetisch ist und bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure den Geruch nach Phosphorwasserstoff entwickelt. Nach achttägiger Einwirkung einer Lösung von Kupferchlorid auf das Phosphoreisen und Entfernung des niedergeschlagenen metallischen Kupfers mittelst verdünnter Salpetersäure blieb ein krystallinisches Pulver zurück, welches 85,06 Proc. Eisen enthielt. Das entspricht ungefähr der Formel Fe_6P.

Fleming[1]) erhielt durch Zusammenschmelzen von Schmiedeisenspänen mit rothem Phosphor ein Phosphid mit 10,22 Proc. Phosphor.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe_3P wird durch Erhitzung von Einfach-Phosphoreisen (FeP) dargestellt[2]).

Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe_2P. — Nach Berzelius erhält man dieses Phosphoreisen durch Reduction von phosphorsaurem Eisenoxydul ($2FeO, P_2O_5$) mit einem viertel Gewichtstheil Holzkohle bei hoher Temperatur (im Schmiedefeuer). Es muss hierbei das phosphorsaure Salz im Ueberschuss vorhanden sein, weil sich sonst eine Art Roheisen bilden würde[3]). Die Hälfte des Phosphors verflüchtigt sich. Struve erhielt dieses Phosphoreisen durch starke $1^1/_4$ Stunden lange Erhitzung von phosphorsaurem Eisenoxyd in einem mit Zuckerkohle gefütterten Tiegel innerhalb eines Gebläseofens.

Nach Berthier bildet es sich, wenn man (bei 150° Wedgewood's Pyrometer) einen Theil Eisenoxyd mit zwei oder drei Theilen einer Mischung von 0,5 phosphorsaurem Kalk, 0,25 Quarz und 0,25 Boraxglas in einem mit Kohle gefütterten Tiegel erhitzt[4]). Es soll weisser als Stahl sein, glänzend, körnig krystallinisch, sehr hart und spröde, einer hohen Politur fähig, nicht (oder nach Struve sehr schwach) magnetisch, leichter flüssig als Gusseisen und etwas weniger leicht als Kupfer. Sein specifisches Gewicht ist 6,7. Weder Chlorwasserstoffsäure noch verdünnte Schwefelsäure greifen es an, und nach Berzelius löst es sich nur schwierig in starker Salpetersäure und Königswasser.

Dieses Phosphoreisen ist in Percy's Laboratorium von Hochstätter untersucht worden. Es war nach Berzelius' Process dar-

[1]) Transactions of the American Institute of Mining Engineers, 1889, Keep. — [2]) Auch durch Erhitzung mit Eisen. Vergleiche S. 243. — [3]) Berzelius 2, S. 690. — [4]) Tr. 2, p. 201.

gestellt worden, nur mit dem Unterschiede, dass statt des phosphorsauren Eisenoxyduls phosphorsaures Eisenoxyd angewendet wurde. Die Angaben von Berzelius sind in jeder Beziehung für richtig befunden worden; dagegen weichen die von Struve gefundenen Ergebnisse ab. Nach letzterem soll es leicht in Königswasser und auch in Chlorwasserstoffsäure, dann vollständig löslich sein, wenn man es lange Zeit in dieser kocht, wobei die Hälfte Phosphor als Phosphorsäure in Lösung ginge; indessen giebt er nicht an, was aus der anderen Hälfte wird. Durch Rösten geht es in basisches phosphorsaures Eisenoxyd über. Derselbe Chemiker giebt an, dass dies Phosphoreisen stets zurückbleibe, wenn irgend eine Phosphoreisenverbindung, welche mehr Phosphor enthält, stark erhitzt wird. Es schmilzt leicht vor dem Löthrohr und hält seinen Phosphor lange Zeit, selbst in der Oxydationsflamme, zurück [1]). Das Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe_2P soll sich endlich bilden, wenn man Stückchen Phosphor auf rothglühende Eisenfeilspäne wirft [2]). Hierüber konnte Percy nur sagen, dass es ihm nicht gelungen ist, die Wahrheit dieser Angabe zu bestätigen, obschon er den Phosphor nicht gespart hat, und dass dieselben negativen Ergebnisse bei mehreren in verschiedenen Jahren gemachten Versuchen erhalten wurden.

Einfachphosphoreisen, FeP. — Nach Schrötter wird Eisen im pulverförmigen Zustande, z. B. das bei der Reduction von Oxyd durch Wasserstoff erhaltene, unter Feuererscheinung in Einfach-Phosphoreisen umgewandelt, wenn es in Phosphordampf zur kaum beginnenden Rothglut erhitzt wird [3]).

Es wird als graue, etwas gesinterte, unmagnetische Masse beschrieben, welche weder von Chlorwasserstoffsäure noch von Salpetersäure (?) angegriffen wird und erhitzt mit der Flamme des Phosphors brennt. Nach Struve soll es sich unter Anwendung von Hitze langsam in den genannten Säuren lösen, wobei $^3/_5$ des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung gehen; Jod hat keine Einwirkung darauf [4]). Unter einer Boraxdecke bis zum Schmelzpunkt des Gusseisens erhitzt, entwickelt es Phosphor und lässt eine gut geschmolzene, dunkel eisengraue, sehr spröde, nicht magnetische Masse von feinkörnigem Bruche und einem specifischen Gewichte von 6,28 zurück, welche weder von Chlorwasserstoffsäure, noch Salpetersäure angegriffen wird und deren Zusammensetzung der Formel Fe_3P entspricht [5]).

Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel Fe_4P_3 (?). Struve giebt an, dass diese Verbindung entsteht, wenn phosphorsaures Eisenoxyd einem Strome von Wasserstoffgas bei Weissglut ausgesetzt wird. Er beschreibt es als eine ungeschmolzene, grauweisse, metallisch glänzende Masse, welche vom Magneten nicht angezogen wird. Es ver-

[1]) Berzelius 2, S. 691. — [2]) Gmelin, Handb. 5, S. 222. — [3]) L. u. K. Jahresber. 1849, S. 246. — [4]) A. dems. O. 1860, S. 77. — [5]) Hvoslef, L. u. K. Jahresber. 1856, S. 284.

ändert sich nicht an der Luft, wird leicht von Salpetersäure und Königswasser angegriffen, besonders in der Wärme, wobei der gesammte Phosphor in Phosphorsäure umgewandelt wird; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich nur langsam, wobei die Hälfte des Phosphors in Phosphorsäure umgewandelt wird, während die andere Hälfte als Phosphorwasserstoffgas entweicht [1]).

Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel Fe_5P_4. Dies ist ein pulverförmiges Product, welches nach der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf phosphor- und eisenhaltiges Kupfer zurückbleibt, indessen bedarf sein Bestehen noch der Bestätigung.

Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel Fe_3P_4. Nach H. Rose kann diese Verbindung sehr leicht hergestellt werden, wenn man Phosphorwasserstoff über Schwefelkies (FeS_2) bei einer Temperatur leitet, die nicht hoch genug ist, um letzteren zu zersetzen. Schwefelwasserstoff entwickelt sich, und es bleibt ein schwarzer, pulverförmiger Rückstand, welcher unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, aber löslich in Salpetersäure und Königswasser ist. Die folgende Formel erläutert den Vorgang:

$$3\,FeS_2 + 4\,PH_3 = Fe_3P_4 + 6\,H_2S.$$

Vor dem Löthrohr zeigt es die Phosphorflamme [2]).

Folgendes ist eine Zusammenstellung der verschiedenen Phosphoreisenverbindungen:

1. Fe_6P. 2. Fe_3P. 3. Fe_2P. 4. FeP.
5. Fe_4P_3. 6. Fe_5P_4. 7. Fe_3P_4.

Zu diesen Beobachtungen sind noch weitere bezüglich des im Ueberschusse von Eisen enthaltenen Phosphoreisens zu erwähnen:

Phosphoreisen im Roheisen. Hvoslef erhielt durch Schmelzung des unmagnetischen FeP unter Borax das magnetische Fe_3P [3]). Schimer's Untersuchungen lassen auf die gleiche Verbindung im Roheisen schliessen [4]) und Schneider [5]) hat dasselbe Phosphid aus acht verschiedenen Roheisensorten durch Behandlung mit Kupferchlorid abgeschieden. Derselbe beschreibt das Fe_3P als krystallinisch, dunkelgrau, zerreiblich, metallglänzend, unlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Salpetersäure und Königswasser, löslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Nach allen Beobachtungen ist Phosphor nicht gleichmässig im erstarrten Eisen vertheilt, sondern in Phosphiden, ähnlich dem Carbid-

---

[1]) L. u. K. Jahresber. 1860, S. 76.
[2]) Berzelius, Jahresber. **13**, S. 88. Tr. **2**, p. 691.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1857, **1**, S. 149.
[4]) Howe in Engineering and Mining Journal 1887, **44**, p. 8.
[5]) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenkunde 1886, S. 735 und Stahl und Eisen 1887, S. 180.

kohlenstoff, abgeschieden. Dass diese Phosphide nicht immer eine bestimmte Zusammensetzung haben (etwa Fe_3P), ist wahrscheinlich.

Mackintosh[1]) schliesst aus dem Verhalten phosphorhaltigen Eisens gegen verdünnte Chlorwasserstoffsäure auf eine vierfache Art des Vorkommens, da ein Theil des Phosphors als Phosphorwasserstoff entwickelt wird, ein zweiter sich als phosphorige Säure, ein dritter in Form einer niedrigeren Oxydationsstufe löse und ein Rest im ungelösten Rückstande verbleibe.

[1]) Stahl und Eisen 1887, S. 181.

Phosphor- und kohlenstoffhaltiges Eisen.

Entdeckung des Phosphors im kohlenstoffhaltigen Eisen. Die Entdeckung des Phosphors im kohlenstoffhaltigen Eisen bietet mancherlei interessante Punkte. 1781 veröffentlichte Meyer die Resultate einer Forschung über eine „weisse Erde", welche er in einem aus Raseneisenerzen erblasenen Roheisen gefunden hatte. Er bemerkte, dass die Lösung dieses Eisens in verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag absetzte, welcher die fragliche Erde sein sollte. Bei der Erhitzung des letzteren für sich in einem Tiegel, der aus einem einzigen Stücke Holzkohle hergestellt war, gewann er einen ausgezeichnet schönen Metallkönig, welcher im Inneren hohl war und säulenförmige, metallische Krystalle enthielt. Das Metall war ausserordentlich spröde, leicht zu pulvern, leicht schmelzbar und wurde nicht vom Magneten angezogen. Er stellte zahlreiche Versuche damit an, schmolz es mit dem doppelten Gewicht an Blei und erhielt einen sehr unebenen König, welcher sich etwas hämmern und schneiden liess, einen körnigen Bruch zeigte und vor dem Löthrohre eine halbglasige Schlacke, sowie ein metallisches, vom Magneten angezogenes Korn gab. Meyer schloss hieraus, dass er es hier mit einem Metall oder besser Halbmetall zu thun habe, welches die grosse Leichtflüssigkeit des aus Raseneisenerz erzeugten Roheisens veranlasse [1]). Er veröffentlichte eine neue Reihe von Experimenten über dieses vermuthliche Metall und schlug den Namen Wassereisen oder Hydrosiderum dafür vor [2]), zugleich gab er eine Uebersicht von seinen Kennzeichen, welche keinen Zweifel lässt, dass es Phosphoreisen war. Sein specifisches Gewicht war 6,710. Es löste sich sehr langsam in den drei mineralischen Säuren, aber sehr schnell (?) in rauchender Schwefelsäure und gab mit dieser sowie mit Chlorwasserstoffsäure Krystalle. 1784 kündigte Meyer an, dass sein angeblich neues Metall nur Eisen mit Phosphorsäuregehalt sei; er fängt diese Ankündigung mit dem Geständniss an: „Irren in der

[1]) Schriften d. Berl. Gesells. naturf. Freunde. Berlin 1781, 2, S. 334.
[2]) Op. cit. 1782, 3, p. 380.

Chemie ist leider! zu leicht", und schliesst mit dem Ausdruck unverkennbarer Genugthuung, dass wenigstens Bergmann in denselben Irrthum verfallen sei [1]). In den gesammelten Schriften dieses berühmten schwedischen Chemikers, welche 1783 erschienen, ist ein Kapitel den Ursachen des Kaltbruches im Eisen gewidmet, welches folgende interessante Nachricht enthält: Ein „weisser Kalk" [2]) wurde langsam aus der filtrirten Lösung eines aus Raseneisenerz erblasenen Roheisens in rauchender Schwefelsäure abgesetzt. Dieser Kalk gab, wenn er mit Holzkohle erhitzt wurde, ein Metall (oder besser Halbmetall, Regulus damals genannt) von 6,700 specif. Gewicht; dasselbe war weiss, matt, von körnigem Bruch, ohne Anzeichen von Sehne, sehr spröde, leicht schmelzbar und schwer angreifbar durch Säuren. — Bergmann sah es für ein neues Metall an und nannte es Siderum. Es ist merkwürdig genug, dass die deutschen und schwedischen Chemiker zu gleicher Zeit auf denselben Grund des Kaltbruches im Eisen gekommen und beide denselben Namen „Siderum" für das scheinbar neue Metall vorgeschlagen haben.

1785, nach dem Tode Bergmann's, veröffentlichte dessen Landsmann, der berühmte Scheele, eine ausgezeichnete Abhandlung über diesen Gegenstand, welche, wie alle chemischen Beiträge dieses scharfsinnigen Forschers, wohl noch jetzt des genaueren Studiums werth ist [3]). Er bewies aufs klarste, dass Siderum nur Phosphoreisen sei. Es ist hierbei bemerkenswerth, dass er die Phosphoräure als phosphorsaures Quecksilberoxyd mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds niederschlug, dass er also in der Anwendung des letzteren Reagenzes bei der Analyse der Phosphorsäureverbindungen dem verstorbenen H. Rose voranging, welcher erst viel später eine quantitative Bestimmung der Phosphorsäure auf die Fällung von phosphorsaurem Quecksilberoxyd durch das salpetersaure Salz dieses Metalls gründete.

1806 veröffentlichte Vauquelin eine werthvolle Abhandlung über die Analyse gewisser Eisenerze in Frankreich und die Producte, welche beim Verschmelzen derselben erhalten werden. Hierdurch wurde die Gegenwart von Phosphor im Roheisen endgültig festgestellt [4]).

Die Einwirkung des Phosphors auf kohlenstoffhaltiges Eisen. Hierüber wurden folgende synthetische Versuche von Hochstätter in Percy's Laboratorium angestellt. Ein mit Kohle gefütterter Tiegel mit 100 Gew.-Thln. Phosphoreisen (Fe_2P), im Zustande feinen Pulvers und bedeckt mit Holzkohle, wurde $1^1/_2$ Stunden lang zur Weissglut erhitzt. Das Product war ein wohl geschmolzener König von 89 Gew.-Thln.; sein Bruch war sehr feinkörnig und fast silberweiss, sein Pulver zeigte sich magnetisch.

---

1) Crell, Chem. Ann. 1784, 3d Part, p. 195.

2) Bekanntlich der ältere Ausdruck für Oxyde und ähnliche Verbindungen.

3) Crell, 1785, p. 387.

4) Journ. des Mines 1806, 20, p. 381.

Unter Einwirkung von heisser, verdünnter Salzsäure entwickelte sich Wasserstoffgas, welches denselben Geruch hatte, wie ein unter denselben Verhältnissen aus kohlenstoffhaltigem Eisen erzeugtes. Die entstandene Eisenlösung war phosphorfrei. Bei der Analyse ergab der König 18,1 Proc. Phosphor, d. h. einen Verlust von fast 5 Proc., da das ursprünglich angewendete Eisen 23,23 Proc. enthielt.

Ledebur[1]) nimmt an, dass die phosphorärmste Verbindung (Fe_2P) im Ueberschusse von Eisen gelöst sein müsse; aber dies ist nicht nothwendig, nicht einmal wahrscheinlich. Entscheidende Fälle weisen darauf hin, dass bei Lösungen im Ueberschusse eines Stoffes mehr die Festigkeit der Verbindung maassgebend ist, als die Zusammensetzung.

Da die beständigste Phosphoreisenverbindung Fe_3P ist, so darf vielmehr angenommen werden, dass diese sich beim Erstarren flüssigen Eisens ausscheidet, wie sich Fe_3C als Carbidknoten bildet. Ob indessen nicht trotzdem gewisse Mengen Phosphors auch in der Grundmasse zurückbleiben, ist mindestens zweifelhaft.

Phosphor erniedrigt den Schmelzpunkt des kohlenstoffhaltigen Eisens, macht es daher bei gleichen Temperaturen dünnflüssiger, als ein ebenso kohlenstoffhaltiges, aber phosphorfreies Eisen. Phosphor erhöht die Härte des kohlenstoffhaltigen Eisens, aber nicht die Härtbarkeit, verschiebt die Elasticitätsgrenze nach oben, das Eisen wird spröder und weniger dehnbar. Die Dehnbarkeit sinkt mit dem steigenden Kohlenstoffgehalte. Der Einfluss des Phosphors auf die Festigkeitseigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens steigt mit abnehmender Temperatur. Aus diesem Grunde lässt sich ein in der Hitze gut bearbeitbares phosphorhaltiges Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr schmieden, eine Eigenschaft, welche man Kaltbruch nennt.

Der Phosphorgehalt wirkt beim Erstarren des kohlenstoffhaltigen Eisens auf Bildung grösserer Krystalle, d. h. groben Kornes.

Die Farbe und der Glanz dieser Körner sind so eigenthümlich, dass sich ein Phosphorgehalt von einiger Höhe leicht daran erkennen lässt. Die Farbe ist gelblicher, als die des phosphorfreien Eisens, der Glanz ist Diamantglanz, im Gegensatze zu dem Fett- und Seidenglanze des phosphorfreien Eisens.

Die Körner lösen sich scheinbar von einander und lassen sich auch thatsächlich ohne besondere Schwierigkeit bei phosphorreichen Eisenlegirungen von einander trennen.

Bei hohem Phosphorgehalt, z. B. einem Phosphoreisen mit 10,22 Proc.[2]), haben die Körner eine flache Form. Sie bilden sich in Hohlräumen zu meist prachtvoll angelaufenen Nadeln aus.

Auf die Art des Kohlenstoffes hat Phosphor keinen Einfluss. Alle neueren Versuche haben gezeigt, dass die Ausscheidung von Grafit

[1]) Eisenhüttenkunde, S. 246. — [2]) Keep in Transactions of the American Inst. of Min. Engin. 1889.

oder die Bindung von amorphem Kohlenstoff lediglich von anderen Elementen und Erstarrungsbedingungen abhängt. Wahrscheinlich, obwohl zweifelhaft bleibt indessen, dass Phosphor einen Einfluss auf die Bildung von Carbid- im Gegensatze zu Härtungskohlenstoff ausübt.

Einfluss des Phosphors auf das Roheisen.

Ferrophosphor.

Bereits oben ist angeführt, dass die am meisten Phosphor haltende Verbindung, welche bisher dargestellt worden ist, eine mit 26,36 Proc. Phosphor gewesen ist. Man nennt die absichtlich hochphosphorhaltigen Eisensorten mit mehr als 3 Proc. Phosphor Ferrophosphor. Hilgenstock stellte sie vorübergehend in Hörde zu Zwecken des Thomasprocesses dar.

In Hörde hielt der verkäufliche Ferrophosphor 20, in Witkowitz 7 Proc. Phosphor.

Mit dem Steigen des Phosphorgehaltes über 8 Proc. verschwinden die Grafitausscheidungen und ein krystallinischer, säulenförmiger Bruch mit Ausscheidungen von Nadeln in Hohlräumen tritt auf.

Hilgenstock stellte fest, dass der Magnetismus dieses Ferrophosphors bei 9,6 Proc. Phosphor noch nicht merklich abgenommen habe, bei 16 Proc. Phosphor sehr schwach geworden und bei 25,6 Proc. fast verschwunden sei.

Roheisen.

A. Weisses Roheisen.

Da der Einfluss des Phosphors, Sprödigkeit hervorzurufen, mit dem Wachsen an amorphem Kohlenstoffgehalt steigt, pflegt weisses, phosphorhaltiges Roheisen nur zu Frischprocessen verwerthet zu werden. Zur Herstellung von Hartguss vermeidet man einen Phosphorgehalt von mehr als 0,1 Proc. Phosphor sorgfältig.

Keep [1]) sagt auf Grund eingehender Versuche mit Recht: Da amorpher Kohlenstoff die Ursache weissen Eisens (beim Hartguss) ist, Phosphor aber keinen Einfluss auf die Menge des amorphen Kohlenstoffs ausübt, so hat er auch keinen Einfluss auf die Bildung weissen Eisens.

---

[1]) Transactions of the American Institute of Min. Engineers 1889, Ottawa Meeting.

a) Spiegeleisen.

Eigentliches Spiegeleisen pflegt selten über 0,08 Proc. Phosphor zu enthalten, jedoch hindert auch ein steigender Phosphorgehalt die Bildung von Spiegelflächen nicht. Deutlich spiegeliges Eisen von Ilsede zeigte 2,74 und 2,82 Proc. Phosphor [1]), ein solches von Gleiwitz 1,37 Proc. Hiernach ist nicht ohne weiteres aus der Spiegeleisenbeschaffenheit auf Phosphorarmuth zu schliessen.

b) Thomasroheisen.

Das weisse Roheisen mit einem Phosphorgehalte von 1,5 bis 3 Proc. wird absichtlich als Material für den basischen Bessemerprocess hergestellt. Es gehört stets der weissen Art an. Da es indessen stets manganhaltig ist, so bleibt es hier zweifelhaft, ob nur der Mangangehalt die Grafitausscheidung gehindert, oder ob der hohe Phosphorgehalt derselben bereits entgegen gewirkt habe.

c) Puddelroheisen.

Gewöhnliches Weissstrahl- und Weisskornpuddeleisen pflegt 0,1 bis 1,0 Proc., meistentheils 0,4 bis 0,6 Proc. Phosphor zu enthalten. Höherer Gehalt kommt nur ausnahmsweis vor, geringerer wird für Eisen mit besonders guten Eigenschaften benutzt.

Weisses, phosphorhaltiges Roheisen scheidet bei langsamem Erstarren an der Oberfläche Wanzen, Blattern oder Narben, d. h. dünne Häutchen mit glatter oder rauher Oberfläche, ab, welche stets phosphorreicher sind. So sind von Laceune in belgischen Roheisenarten folgende Verhältnisse gefunden worden [2]):

Herkunft	Phosphorgehalt im Roheisen	Phosphorgehalt in den Narben
Couillet	1,798	5,145
Couillet	1,922	5,404
Couillet	1,512	4,906
Couillet	1,723	3,910
Couillet	1,558	3,875
Couillet	2,215	4,884
Chatelineau	1,631	4,957
Marchiennes	1,900	3,450

[1]) Dürre, Anlage und Betrieb 2, S. 280. — [2]) Kerpely, Fortschritte der Eisenh. Techn. 1883, S. 89.

Die Narben ziehen sich oft zu einer zusammenhängenden Schale zusammen und diese Erscheinung ist es, welche bei langsamer Abkühlung die Herstellung von Gusswaaren erschwert. Obwohl die Oberfläche der Schale glatt ist, springt sie doch leicht ab und lässt eine unansehnliche, unebene Oberfläche zurück.

Die Aussaigerung phosphorreicher Eisenarten in der Weise technisch zu benutzen, dass eine phosphorreiche und eine phosphorarme Eisenart aus einem Eisen mittleren Phosphorgehaltes entsteht, ist vom Verfasser vorgeschlagen [1]), aber als ökonomisch aussichtslos niemals versucht worden.

B. Graues Roheisen.

a) Giessereiroheisen.

Im Giessereiroheisen findet sich der Regel nach ein Phosphorgehalt von Spuren bis zu 3 Proc.

In 93 Roheisenarten, deren Zusammensetzung Dürre [2]) angegeben hat, sind nur 3 mit mehr als 2 Proc. Phosphor, 10 mit 1 bis 2 Proc., 19 mit 1 bis 0,5 Proc., 8 mit 0,5 bis 0,2 Proc., der Rest (soweit der Phosphor bestimmt war) mit weniger Phosphor.

Obwohl daher der Regel nach ein geringer Phosphorgehalt als unschädlich für Gusswaaren angesehen wird, ja die besten Giessereiroheisensorten, wie Gartsherrie (0,913), Calder (1,2), Cleveland (1,434), um ein Procent herum davon zu halten pflegen, so ist doch bei Erzeugung der Gusswaaren der Phosphorgehalt der Mischung thunlichst unter 1 Proc. zu halten.

Ein Phosphorgehalt erhöht die Härte des Gusseisens und vermindert dessen Festigkeit und Zähigkeit. Der Einfluss des Phosphors wächst mit dem Gehalte an amorphem Kohlenstoffgehalte.

Man lässt daher für ein grafitreiches Roheisen höheren Phosphorgehalt zu. Für das wiederholte Umschmelzen des Roheisens, bei welchem sich der Grafitgehalt vermindert, ist dagegen ein Phosphorgehalt besonders gefürchtet. Die Sprödigkeit der Gusswaaren zeigt sich besonders in ihrer Unhaltbarkeit gegen Erschütterungen und Stösse.

Da die Sprödigkeit des Eisens mit der Menge an amorphem Kohlenstoff wächst, Phosphor aber an sich die Sprödigkeit des Eisens vermehrt, so darf ein Gusseisen, welches phosphorhaltig ist, nur weniger amorphen Kohlenstoff einschliessen, als ein phosphorfreies.

1,5 Proc. amorpher Kohlenstoff geben noch ein brauchbares Eisen für Gusswaaren ohne Phosphor, während bei diesem Kohlenstoffgehalte ein phosphorhaltiges Gusseisen unbrauchbar ist.

---

[1]) Stahl und Eisen, 1883, VI, S. 334. — [2]) Anlage und Betrieb der Eisenhüttenwerke 2, S. 292.

Åkerman[1]) giebt an, dass die grösste absolute Festigkeit in amerikanischem Kanonengusseisen (nach Morfit und Booth) bei 1,78 Proc. amorphem Kohlenstoffgehalt, in schwedischem (nach Kollberg) bei 1,4 bis 1,5 Proc. liege. Finspånger Kanonenroheisen enthält nicht mehr als 0,8 bis 1,4 Proc. amorphen Kohlenstoff neben 0,9 bis 0,6 Proc. Silicium und 0,07 Proc. Phosphor, Hartwalzen 0,7 bis 1,5 Proc. amorphen Kohlenstoff. Roheisen mit 0,25 Proc. Phosphor hat die grösste Zerreissfestigkeit bei 0,8 bis 1,4 Proc. amorphen Kohlenstoff.

Es hat den Anschein, sagt Åkerman, als könne bei phosphorhaltigerem Roheisen durch theilweise Ersetzung des amorphen Kohlenstoffes durch Phosphor und Silicium eine grössere absolute Festigkeit erreicht werden, als bei wirklich phosphorarmem; dabei bleibt aber Bedingung, dass im gleichen Maasse mit dem Steigen des Phosphorgehaltes der Gehalt an amorphem Kohlenstoff kleiner werde, und nur Roheisen mit nicht über 0,3 Proc. kann bei Erzeugung von Hartguss in Frage kommen.

Ledebur[2]) giebt 0,5 Proc. Phosphor für Gusswaaren als unschädlich, 1 Proc. als bedenklich, 1,5 Proc. als nachtheilig an.

Gute Giessereiroheisensorten mit 1 Proc. Phosphor und mehr sind indessen so häufig, dass Turner nicht mit Unrecht schloss, ein sehr gutes Giessereiroheisen müsse etwa 1 Proc. Phosphor enthalten. Ja, diejenigen Roheisensorten, welche man gern wählt, weil sie wegen ihres Siliciumgehaltes und der damit verbundenen Grafitausscheidung geeignet sind, besonders weiche Gusswaaren zu erzeugen und das Schwinden zu vermindern, enthalten der Regel nach zwischen 1 und 2 Proc. Phosphor.

Der Schmelzpunkt des grauen Roheisens sinkt mit steigendem Phosphorgehalte. Bei gleichen Temperaturen schmilzt daher ein phosphorhaltiges Roheisen dünnflüssiger ein, als ein phosphorfreies, und da ausserdem ein phosphorhaltiges Roheisen äusserlich[3]) mit glatter Oberfläche erstarrt, so wird es für sehr dünnwandige oder scharf begrenzte Gusswaaren (Geschirre und Kunstgusswaaren) gern verwandt, wenn von den Producten keine besondere Festigkeit verlangt wird. Indessen geht man auch hier nicht gern über 1 Proc. Phosphor. Nach Ledebur soll es dann schon für zarte Kunstabgüsse durchaus unbrauchbar sein, doch entspricht dem nicht die allgemeine Praxis.

Phosphorhaltiges Giessereiroheisen scheidet, wie das weisse Roheisen, bei langsamem Erstarren höckerartige Krusten (Wanzen, Blattern oder Narben) aus, welche phosphorreicher sind.

Wechselnd sind die Ansichten darüber, ob ein Phosphorgehalt an sich die Grafitausscheidung fördere. Dürre[4]) vertritt die Anschauung, dass Phosphor mehr die Bildung weissen als grauen Eisens fördere. Karsten glaubt, dass jedes phosphorhaltige Roheisen, auch wenn es grau erblasen ist, beim Umschmelzen Neigung hat, weiss zu werden. Doch ist

---

[1]) Stahl und Eisen 1889, S. 864. — [2]) Roheisen, S. 13. — [3]) Vergl. S. 249, c). — [4]) Anlagen etc. 3, S. 164.

anzunehmen, dass der Siliciumgehalt hierbei die Hauptrolle, wenn nicht die einzige Rolle spielt. Wenn Phosphor, meint er, in ein mit Kohle nicht vollständig gesättigtes Roheisen tritt, so erfolgt keine Grafitausscheidung.

Aus Rasenerzen stellte man früher, wie Dürre [1]) ebenfalls anführt, häufig ein nur zum Kugelguss geeignetes weisses Roheisen mit sternartigen Ausscheidungen von Grafit dar, die sich über die ganze Bruchfläche vertheilten. Zur Herstellung grauen Roheisens gehörte indessen ein höherer Kohlensatz und die Folge war, kann man hinzufügen, ein höherer Siliciumgehalt.

Auch nach den Untersuchungen von Keep [2]) muss man als sicher annehmen, dass der Phosphor gar keinen Einfluss auf die Arten des Kohlenstoffes hat, dass daher das Vorkommen der einen oder der anderen Art von anderen Bedingungen abhängig ist.

Wie bereits bemerkt, hat Phosphor einen günstigen Einfluss auf das Schwinden. Wie weit indessen auch dieser Einfluss einem Siliciumgehalte zuzuschreiben ist, haben selbst die genauen Untersuchungen Keep's noch nicht ausreichend festgestellt.

Die Festigkeit des Roheisens wird durch Phosphor in mässigen Grenzen nicht erheblich beeinflusst.

Roheisen mit 0,72 Proc. Phosphor hatte bei Versuchen in Woolwich 18 bis 21 kg, solches mit 1,38 Proc. Phosphor 18 kg Zerreiss- und ersteres 70 bis 85, letzteres 70 kg Zerdrückfestigkeit. Finspånger Kanonenguss mit nur 0,07 Proc. Phosphor zeigt nach Åkerman indessen ebenfalls eine Festigkeit von ungefähr 18 kg bei 80 kg Druckfestigkeit [3]).

Dies gilt indessen nur für die ruhende Belastung. Wahrscheinlich ist Stössen gegenüber ein Phosphorgehalt immer nachtheilig. Von Nutzen in der Eisengiesserei ist ein geringer Phosphorgehalt (unter 1 Proc.) nur wegen der grösseren Flüssigkeit des geschmolzenen Eisens und der daraus folgenden Fähigkeit, Gussformen scharf auszufüllen, woraus die Verwerthung für Kunstguss und Geschirrguss sich erklärt.

b) Bessemerroheisen.

In einem für den sauren Bessemerprocess geeigneten Roheisen darf der Phosphorgehalt 0,1 Proc. nicht übersteigen, jedoch pflegt man ihn so niedrig zu halten, als irgend möglich. Ein Einfluss eines so niedrigen Phosphorgehalts auf die Eigenschaften des Roheisens ist nicht nachzuweisen.

Schmiedbares Eisen.

Nach dem Durchschnitt aller Erfahrungen wird die absolute Festigkeit des schmiedbaren Eisens von 0,1 Proc. Phosphor an erheblich be-

[1]) Eisenhüttenkunde 1, S. 4351. — [2]) Siehe oben. — [3]) Vergl. Stahl und Eisen 1889, S. 866, wo eine grosse Zahl von Festigkeitsversuchen zusammengestellt sind.

einflusst. Zwar scheinen selbst 0,25 Proc. Phosphor die Festigkeit bei ruhender Belastung noch nicht merklich zu ändern, aber ein Einfluss macht sich dann schon bei Erschütterungen deutlich geltend. Sehr einflussreich ist indessen innerhalb solcher Grenzen der Phosphor nicht, ja einzelne Beobachter (Deshayes und Åkerman[1]) glauben ein Zunehmen der Festigkeit mit steigendem Phosphorgehalt festgestellt zu haben. Howe[2]) kommt zu dem wohl richtigen Schlusse, dass Phosphor in diesen engen Grenzen nur unwesentlichen Einfluss auf die Zerreissfestigkeit ausübt. Dagegen erhöht unzweifelhaft Phosphor die Elasticitätsgrenze, so dass diese mit der Bruchgrenze mehr und mehr zusammenrückt und oft zusammenfällt; er macht also das Eisen spröde.

Während, wie beim Roheisen, die Empfindlichkeit des Eisens gegen Phosphorgehalt bei ruhiger Inanspruchnahme gering ist, wird der Einfluss des Phosphors bei Stössen sehr merklich. Der Einfluss des Phosphors ist verschieden, nicht nur nach dem Kohlenstoffgehalt des schmiedbaren Eisens, mit welchem er wächst, sondern auch nach der Erzeugungsart. Flusseisen ist empfindlicher gegen Phosphor als Schweisseisen, wohl allein nur dann, wenn letzteres sehnig ist, weil der Bruch einzelner Sehnen noch nicht den Bruch des ganzen Querschnittes herbeiführt[3]).

a) Schweisseisen.

Nach Karsten erzeugen 0,3 Proc. Phosphor keinen Rothbruch, 0,5 Proc. lässt noch die Verarbeitung zu, 0,8 Proc. ruft Kaltbruch hervor, während nach Eggertz schon Eisen mit 0,25 bis 0,3 Proc. sehr kaltbrüchig ist. Schweisseisenschienen haben oft 0,45 Proc. Phosphor, während man in vielen Ländern 0,4 Proc., in Deutschland gewöhnlich sogar nur 0,1 Proc. zulässt. Amerikanische Schweisseisenschienen haben bei 0,3 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff selten über 0,16 Proc. Phosphor. In guten Kesselblechen (Yorkshire) finden sich nicht über 0,195 Proc. Phosphor.

b) Flusseisen.

Sandberg fand in Flusseisenschienen als Normalgrenze 0,05 bis 0,10 Proc. Phosphor. 23 Proc. (von 851 Proben) zeigten indessen mehr als 0,1 und 11 Proc. weniger als 0,05 Proc. Howe giebt für gute Kesselbleche 0,04 bis 0,05, ausnahmsweise 0,07 Proc. Phosphor an.

In Werkzeugstahl soll nicht über 0,03 Proc. Phosphor enthalten sein.

---

[1]) Deshayes nimmt auf 1 Proc. Phosphor ein Wachsen der absoluten Festigkeit von 0,15 kg auf 1 qmm an.

[2]) Howe hat die gesammten Erfahrungen über den Einfluss des Phosphors zusammengestellt. Engineering and Mining Journ. 1887, **44**, p. 135; diese Quelle ist im Folgenden mehrfach benutzt.

[3]) Ebend. p. 188.

Im allgemeinen zeigt sich bei ruhender Belastung mit dem Steigen des Phosphorgehaltes eine langsamere Abnahme der Verlängerung als der Querschnittsverminderung, so dass an letzterer leichter die Einwirkung des Phosphorgehaltes zu erkennen ist.

Das erklärt auch die mehr hervortretende Einwirkung von Stössen und Erschütterungen gegenüber der ruhenden Belastung.

Der Einfluss des Phosphors auf die Festigkeit des schmiedbaren Eisens überhaupt wächst mit dem Steigen des Kohlenstoffgehaltes und besonders mit dem Steigen an Härtungskohle.

Im grossen und ganzen findet Howe die Abnahme der Verlängerung um 6 Proc. auf 0,1 Proc. Phosphor. Hiernach würde dieser Phosphorgehalt dem Flusseisen mit 1 Proc. Kohlenstoff 20 Proc. derjenigen Verlängerung rauben, welche es ohne Kohlenstoffgehalt hätte.

Nach den vorhandenen Versuchen über die Sprödigkeit des phosphorhaltigen Eisens in der Kälte übt bis zu 0,25 Proc. Phosphor eine Abnahme der Temperatur innerhalb der gewöhnlichen Grenzen, $+ 40^0$ und $- 20^0$ C., keinen Einfluss aus. Dagegen nimmt die Sprödigkeit zweifellos mit der Erhöhung der Temperatur über Glühhitze hinaus ab. Ob die Schwarz- oder Blaubrüchigkeit, d. h. die Brüchigkeit bei Temperaturen, die gerade unter beginnender Rothglut liegen, erheblich vom Phosphorgehalt beeinflusst wird, ist noch nicht festgestellt.

Indessen ist es wahrscheinlich, dass Flusseisen, welches phosphorhaltig ist, Brüchen bei dieser Temperatur besonders leicht ausgesetzt ist.

Art des Eisens	Phosphor Proc.	Kohlenstoff Proc.	Festigkeit kg auf 1 qmm	Dehnung Proc.	Querschnitts-verminderng. Proc.
Herdfrischeisen .	0,015	0,06	34,0	20,5	27,40
Herdfrischeisen .	0,026	0,05	31,2	25,5	34,17
Puddeleisen . . .	0,016	0,07	33,2	22,0	23,31
Puddeleisen . . .	0,09	0,07	36,0	9,5	10,45
Puddeleisen . . .	0,12	0,15	38,9	9,5	12,49
Puddeleisen . . .	0,25	0,06	34,4	8,5	7,34

Vorstehende Tabelle [1]) zeigt, dass bei Phosphorgehalten bis 0,25 und Kohlenstoffgehalten bis 0,15 Proc. zwar die Festigkeit gegen Zerreissen wenig geändert, die Dehnbarkeit (Dehnung und Querschnittsverminderung) aber bereits bei Ueberschreitung eines Phosphorgehaltes von 0,09 Proc. erheblich verringert wird.

[1]) Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 654.



Phosphor in Proc.	0,03	0,03	0,03 bis 0,06	0,03 bis 0,06	0,25 bis 0,30	0,25 bis 0,30	0,30 bis 0,40	0,30 bis 0,40
Kohlenstoff in Proc.	Festigkeit	Dehnung	Festigkeit	Dehnung	Festigkeit	Dehnung	Festigkeit	Dehnung
0 bis 0,05	38,2	30,5	—	—	—	—	—	—
0,05 „ 0,10	34,7	33,3	46,0	20,9	36,5	9,0	—	—
0,10 „ 0,15	38,6	29,6	42,1	27,4	56,9	21,0	52,5	13,3
0,15 „ 0,20	39,1	32,2	44,4	25,6	49,0	12,5	52,5	6,1
0,20 „ 0,25	41,0	30,6	45,1	23,8	50,6	4,1	53,9	9,4
0,25 „ 0,30	48,8	27,5	48,0	21,7	56,6	21,0	63,3	25,0
0,30 „ 0,40	48,7	18,3	52,7	23,0	51,2	20,4	59,2	19,7
0,40 „ 0,50	62,0	18,0	62,2	15,9	57,3	1,9	—	—
0,50 „ 0,60	—	—	81,2	8,4	78,2	8,2	—	—
0,60 „ 0,70	61,5	4,8	—	—	—	—	—	—
0,70 „ 0,80	—	—	89,7	5,0	—	—	—	—
0,80 „ 0,90	79,2	8,9	87,4	4,2	—	—	—	—
0,90 „ 1,00	84,7	10,6	124,4	2,1	—	—	—	—
1,00 „ 1,10	88,0	5,3	67,7	3,5	—	—	—	—
1,10 „ 1,20	92,7	7,1	—	—	—	—	—	—
1,20 „ 1,30	—	—	—	—	—	—	—	—
1,30 „ 1,40	95,3	7,3	96,6	2,5	—	—	—	—

Eine von Howe[1]) mitgetheilte Zusammenstellung stimmt nicht ganz damit überein. Aus derselben sind hier (Tab. a. v. S.) die niedrigsten und höchsten Phosphorgehalte bei steigendem Kohlenstoffgehalte gewählt (nämlich 0,03 und 0,03 bis 0,06 und andererseits 0,25 bis 0,30 und 0,30 bis 0,40 Proc. Phosphor bei 0 bis 1,40 Proc. Kohlenstoff). Die Unregelmässigkeiten sind hiernach vielmehr so gross, dass sich nur die folgende Schlussfolgerung ziehen lässt: Im allgemeinen sinkt bei niedrigem Phosphorgehalte die Dehnung, wenn der Kohlenstoffgehalt über 0,5 Proc. steigt, während bei hohem Phosphorgehalt die Dehnung auch bei niedrigem Kohlenstoffgehalte schwankt.

Bei ganz geringem Kohlenstoffgehalt (unter 0,01) kann der Phosphorgehalt ziemlich hoch steigen, ohne die Bearbeitbarkeit in der Wärme, namentlich in der Glühhitze, zu beeinträchtigen, obwohl einige Praktiker glauben, dass Phosphor auch Rothbruch hervorrufe.

Jedenfalls ist der Phosphor nachtheiliger bei der Bearbeitung des Eisens im kalten Zustande, und die allgemeine Annahme, dass Phosphor Kaltbruch hervorrufe, ohne dem Hüttenmann die Darstellung geeigneter Handelsformen in der Glühhitze zu verbieten, ist gewiss gerechtfertigt. Phosphor im kohlenstoffhaltigen Eisen ist demnach gefährlicher für den Verbraucher, als für den Erzeuger des Eisens.

Phosphor wirkt auf die Krystallisation des schmiedbaren Eisens ein, indem er Grobbruch mit diamantglänzenden Kornflächen hervorruft. Dies ist ein gutes Kennzeichen und beim basischen Bessemerprocess ist die Beurtheilung des Bruches einer ausgehämmerten Schöpfprobe so leicht, dass selbst die geringsten Mengen zurückgebliebenen Phosphors daran noch erkannt werden können.

Wie weit Phosphor an der Ausscheidung von Knoten (Carbidknoten) oder Krystalleisen Theil nimmt, welche man auf mikroskopischen Schliffen beobachtet, ist noch festzustellen. Es deutet die Herabminderung der Härtbarkeit des Stahles mit steigendem Phosphorgehalt indessen auf den Einfluss des Phosphors, Härtungskohle in Carbidkohle umzuwandeln.

Schweissbarkeit wird anscheinend durch Phosphor erhöht, denn man wählt absichtlich phosphorhaltiges Eisen, wenn man eine gute Schweissung erzielen will, obwohl unmittelbare Versuche in dieser Richtung einen bestimmten Einfluss nicht ergeben haben. So hatte bei Schweissversuchen mit Ketteneisen[2]) in den Vereinigten Staaten von Nordamerika das bestschweissende Eisen 0,23, das schlechtestschweissende 0,15 Proc. Phosphor.

Phosphor vermehrt die Härte des schmiedbaren Eisens. Slade[3]) hat daher stahlartige Producte mit 0,12 bis 0,21 Proc. Kohlenstoff, aber

[1]) Engineering and Mining Journ. 1887, 44, p. 135. — [2]) Transact. of Americ. Mining Engineer. 1878, p. 116. — [3]) Transact. of Americ. Mining Engineer. 1875, p. 132.

0,11 bis 0,35 Proc. Phosphor hergestellt, und man hat in älteren Zeiten zu Eisenbahnschienenköpfen in Süd-Wales an Stelle kohlenstoffreichen Schweisseisens (Puddelstahl oder Feinkorn) phosphorhaltiges kohlenstoffarmes Eisen genommen. Die Sprödigkeit blieb indessen in allen solchen Fällen ein Hinderniss erfolgreicher Anwendung.

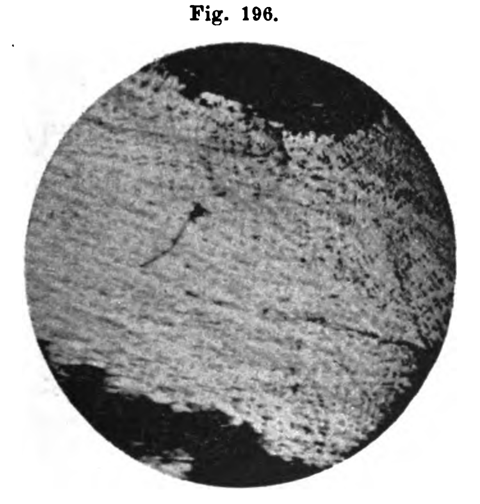
Die Härtbarkeit des Stahles lässt bei gleichem Kohlenstoffgehalte mit steigendem Phosphorgehalte nach.

Auf Magnetismus und Elektricitätsleitung hat Phosphor den gleichen Einfluss wie Kohlenstoff oder Silicium, d. h. beide nehmen ab im Verhältniss seiner Menge (vergl. Seite 265).

Einfluss des Phosphors auf das Kleingefüge des Eisens.

Einen anderen unmittelbaren Einfluss des Phosphors auf das Kleingefüge konnte man weder im Roheisen noch im schmiedbaren Eisen mit

Fig. 196.



Thomasroheisen.

Sicherheit nachweisen, als den, dass die Deutlichkeit der Krystallbildung zunimmt und das Gefüge lockerer wird. Ein Bild hiervon giebt Fig. 196, welche den mikroskopischen Schliff eines Thomasroheisens mit 2,5 Proc. Phosphor darstellt.

Schmiedbares Eisen mit 1,10 Proc. Phosphor und 0,05 Proc. Schwefel lässt sich in der Wärme noch sehr wohl bearbeiten, giebt aber ein unbrauchbares Product für Brückenbau und ähnliche Zwecke.

Kesselbleche mit 0,15 bis 0,27 Proc. Phosphor und 0,003 Proc. bis 0,008 Proc. Schwefel verhalten sich zwar (nach Howe), ebenso wie solche mit 0,195 Proc. Phosphor und 0,01 Proc. Schwefel, ausgezeichnet. Im allgemeinen verlangt man jedoch von einem jeden brauchbaren schmiedbaren Eisen, dass Phosphor- und Schwefelgehalt zusammen nicht über 0,15 Proc. hinausgehen.

ELFTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DES SCHWEFELS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFFHALTIGEN

UND GLEICHZEITIG

MANGAN- ODER SILICIUMHALTIGEN EISENS.

Mangan und Schwefel.

Dem Mangan ist vielfach eine die üblen Eigenschaften des Schwefels aufhebende Einwirkung zugesprochen worden; indessen darf niemals vergessen werden, dass eine solche Schlussfolgerung nur dann berechtigt erscheint, wenn durch das Mangan nicht etwa Schwefel verdrängt, also das Eisen schwefelärmer geworden war. Durch Vernachlässigung dieser Voraussetzung erklären sich die Widersprüche derer, die behaupten, ein Mangangehalt befreie schwefelhaltiges Roheisen vom Rothbruche, mit denen, die jeden Einfluss läugnen und in der Zufügung von Mangan nur noch eine weitere Verschlechterung des Eisen erblicken. Dürre[1]) stellte die folgenden Ansichten zusammen:

„Die einen behaupten, die Gegenwart des Mangans sei unbedingt erforderlich, um ein Metall herzustellen, welches frei von Rothbruch und gleichzeitig leicht schweissbar sein solle."

„Die anderen dagegen (und unter ihnen W. Siemens) sagen, die Gegenwart des Mangans sei mehr ein Schlupfwinkel, um die verschiedensten Unvollkommenheiten zu verstecken."

„Dieser letzteren Ansicht muss man beipflichten, wenn man hier und da die Gegenwart des Mangans in der Fabrikation des schmiedbaren Eisens als ein Universalmittel gegen alle sonstigen Unregelmässigkeiten der Fabrikation anpreisen hört, wobei allerdings fast immer die Wirkung der Manganverschlackung mit einbezogen wird, so dass über die Wirkung des Verbleibs von Mangan im Product selbst[2]) sehr widersprechende Ansichten herrschen." ..... „Das Verschwinden des nachtheiligen Einflusses von Mangan bei längerem Verweilen eines Eisenbades im Ofen liegt jedenfalls an der Oxydation des Metallbades und an der Bildung von Silicaten, welche das Mangan aufzehrten."

Caron hat synthetische Versuche über diesen Einfluss des Mangans angestellt:

Es wurde möglichst reines Roheisen direct dargestellt durch Schmelzen von Eisen einer sehr guten Qualität mit Holzkohle. Dasselbe schmolz

---

[1]) Vergl. Anlage und Betrieb 2, S. 171. — [2]) Soll heissen: die Wirkung des im Product verbleibenden Mangans.

man mit Schwefeleisen in solchem Verhältnisse, dass das Product 1,15 Proc. Schwefel enthielt. Zwei gleiche Mengen dieses Roheisens wurden in zwei Tiegel gelegt, die eine ohne jeden Zuschlag, die andere mit 6 Proc. eines sogenannten metallischen Mangans, welches nach der Analyse 5,5 Proc. Kohlenstoff, 0,5 Proc. Silicium und 1,0 Proc. Eisen enthielt. Das Metall wurde eine Stunde lang flüssig erhalten und dann ausgegossen, wobei durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs allerdings einige Oxydation stattfinden musste.

Caron stellt seine Ergebnisse wie folgt zusammen:

	Auf 100 Roheisen	
	Schwefel	Mangan
Schwefelhaltiges Roheisen (A)	1,15	—
Nr. 1, schwefelhaltiges Roheisen, allein geschmolzen .	1,14	—
Nr. 2, schwefelhaltiges Roheisen, mit 6 Proc. Mangan geschmolzen	1,15	3,92
Nr. 1, zweite Schmelzung, ohne Zuschlag	1,05	—
Nr. 2, zweite Schmelzung, ohne Zuschlag	0,10	2,81
Nr. 1, dritte Schmelzung, ohne Zuschlag	0,96	—
Nr. 2, dritte Schmelzung, ohne Zuschlag	0,08	1,73
A. mit 10 Proc. Eisenoxyd umgeschmolzen	1,08	—
A. mit 10 Proc. Eisenoxyd und 6 Proc. Mangan umgeschmolzen	0,07	1,22

Hiernach entzog bei einfacher Schmelzung unter Luftzutritt das Mangan dem Roheisen mehr als 0,7 des Schwefels, welchen es enthielt. Nach einem nochmaligen Umschmelzen der erhaltenen Producte mit einem neuen Zuschlag an Mangan blieben nur noch Spuren Schwefel zurück. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass das Mangan als ein Medium auftritt, durch dessen Hülfe der Schwefel oxydirt und im Zustande der schwefligen Säure entfernt wird. Caron schliesst indessen, dass auch ohne solche oxydirende Wirkung der Schwefel aus dem Roheisen in Gegenwart des Mangans verschwinde (*même sans affinage*); aber dieser Schluss lässt sich kaum durch die obigen Ergebnisse rechtfertigen. Es dürfte übrigens schwierig sein, unter den von Caron beschriebenen Bedingungen die Legirung von Roheisen und Mangan eine Stunde lang geschmolzen zu halten, ohne dass Oxydation eintritt.

Ein anderer Versuch von Siemens war folgender:

Ein rothbrüchiger Gussstahl, welcher durch Manganzusatz vollständig bearbeitbar bei Rothglut geworden war, verlor nach nochmaligem Umschmelzen ohne weiteren Manganzusatz diese Eigenschaft vollständig, und wurde ebenso rothbrüchig wie früher. Dürre erklärt dies, ebenso wie die Einwirkung des Mangangehaltes in sonstigen Flusseisenerzeugnissen, z. B. Schienen, dadurch, dass die aus der Benutzung manganhaltiger Zuschläge hervorgehende Möglichkeit, kohlenstoffärmeres Eisen zu erzeugen, grössere Phosphor- und selbst Schwefelmengen zulasse.

Wenn Siemens das Mangan selbst für eine Unreinigkeit erklärt, die vermieden werden soll, wie Phosphor, Schwefel u. s. w., so kann man ihm darin nur Recht geben; ja Mangan ist es, wie S. 218 u. f. auseinandergesetzt wurde, welches durch Bildung der säulenartigen Krystalle Ungleichheiten in der ganzen Eisenmasse hervorruft und gar im Verein mit Phosphor durch die unregelmässige Anordnung dieser Krystalle erheblichen Einfluss auf die Festigkeit des Eisens gewinnt, ja selbst die elektrische Leitungsfähigkeit ganz stört (S. 257 und 264).

Da Mangan und Schwefel, letzterer wenn das Eisen mit Kohlenstoff nicht gesättigt ist, in gleicher Weise gegen Grafitbildung arbeiten, so kann ein Eisen siliciumreicher sein als ein anderes, welches nur einen dieser Bestandtheile enthielt, ohne Grafit auszuscheiden. Daher ist Ferromangan, selbst Spiegeleisen, auch bei einigem Siliciumgehalt noch frei von Grafit.

Der Unterschied, welcher in Bezug auf den Einfluss des Schwefels im Schweisseisen und im Flusseisen[1]) besteht, wird durch Ledebur[2]) dem Mangan zugeschrieben.

„Die Menge des Schwefels", sagt er, „welche Rothbruch des schmiedbaren Eisens hervorruft oder welche ihn zu einem solchen Grade steigert, dass das Eisen unbrauchbar wird, ist nicht in allen Eisensorten die nämliche. Sehr empfindlich ist alles Schweisseisen gegen die Einflüsse des Schwefels. Nach Eggertz zeigt ein Schweisseisen mit 0,02 Proc. Schwefel schon deutlichen Rothbruch, während ein Gehalt von 0,04 Proc. das Eisen unbrauchbar machen kann. Im Flusseisen dagegen findet man nicht selten 0,1 Proc. Schwefel, ohne dass die Verarbeitbarkeit darunter leidet."

„Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Grund für diese verschiedene Einwirkung des Schwefels auf Schweisseisen und Flusseisen in der Anwesenheit anderer Körper, insbesondere des Mangans, im Flusseisen zu suchen ist, welches hier selten fehlt, während es im Schweisseisen, wenigstens in den kohlenstoffarmen Sorten desselben, im metallischen Zustande nicht oder doch nur in verschwindend kleinen Mengen auftreten kann. Wasum fand, dass ein Flusseisen mit 0,059 Proc. Schwefel und 0,695 Proc. Mangan sich vollständig tadellos walzen liess; bei 0,158 Proc. Schwefel und 0,634 Proc. Mangan zeigten sich schwache Andeutungen von Rothbruch, bei 0,201 Proc. Schwefel und 0,5000 Proc. Mangan war das Eisen stark rothbrüchig."

Ein Beweis für die Wirksamkeit des Mangans ist hierdurch allerdings nicht geführt, denn ein Eisen mit 0,158 Proc. Schwefel zeigt auch ohne Mangan bereits den Beginn von Rothbruch, ohne gerade stark rothbrüchig zu sein.

Wenn ein Einfluss des Mangans auf Vermeidung des Rothbruches im Eisen vorhanden sein sollte, so ist derselbe einer grösseren Verbin-

---

[1]) Vergl. S. 274. — [2]) Eisenhüttenkunde, S. 252.

dungsfähigkeit beider Stoffe im Gegensatz zu der von Eisen und Schwefel zuzuschreiben. Ledebur nimmt folgende Erklärung an: „Das Mangan legirt sich mit dem Schwefel; das Schwefelmangan aber ist im Eisen schwieriger löslich, als das Schwefeleisen und saigert aus, solcher Art eine Reinigung des Eisens von Schwefel bewirkend. Diese Erklärung ist nicht unwahrscheinlich, da schon Caron den Nachweis geführt hatte, dass Roheisen (von 1,15 Proc. Schwefel) durch Schmelzen mit (6 Proc.) Mangan schwefelärmer (0,15 Proc.) werde [1]."

In Hörde in Westfalen mischt man ein manganhaltiges und ein schwefelhaltiges Roheisen miteinander, um beide Elemente nach Möglichkeit zu entfernen. 2 Gew.-Thle. Roheisen mit 0,5 Proc. Schwefel und 1 Gew.-Thl. manganreiches Roheisen mit nur 0,02 Proc. Schwefel geben ein Mischroheisen mit nur 0,1 Proc. Schwefel und 1,5 Proc. Mangan.

Hierdurch wird indessen nur der Einfluss des Mangans infolge der Entfernung des Schwefels erklärt, nicht ein Einfluss des Mangans beim Verharren des Schwefels im Eisen, welcher mindestens zweifelhaft bleibt.

Eine grosse Anzahl von Versuchen in Hörde hat indessen gezeigt, dass ein Flusseisen für Schienen u. s. w. bei 0,5 Proc. Mangan bis 0,07 Proc. Schwefel enthalten dürfe, ohne irgend welche schlechte Eigenschaften zu zeigen, während mehr als 0,07 bis 0,10 Proc. Schwefel dasselbe Eisen bereits so rothbrüchig machen, dass beim Walzen häufig Ausschuss erfolgt, und mehr Schwefel als 0,10 Proc. das Product unbrauchbar erscheinen lässt [2].

Die Ausscheidung des Schwefels aus dem Eisen durch Mangan kann auf doppelte Weise geschehen. Entweder bilden sich Schlacken, meist Doppelverbindungen von Schwefelmangan und Schwefelcalcium, oder es entstehen schwefelreichere Eisentheile, Wanzen.

Schon Caron hat nachgewiesen, dass Mangan geneigt ist, bei Gegenwart von Schwefel Schwefelmangan zu bilden, welches in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelcalcium, von der Schlacke aufgenommen wird und beim Schmelzen an die Oberfläche steigt.

Die Ausscheidung des Schwefels durch Mangan in Aussonderungen des geschmolzenen Eisens, besonders in den Wanzen [3], zeigt sich dadurch, dass diese weit schwefelreicher sind, als das Muttereisen.

So waren in einem Falle [4])

im Roheisen . .	0,056	Proc.	Schwefel	und	2,620	Proc. Mangan,
in den Wanzen	0,223	„	„	„	5,188	„ „

enthalten.

---

[1]) Siehe oben und Études sur l'acier, Compt. rend. 56, p. 828. — [2]) The progress of German practice in the Metallurgy of iron and steel (Pittsburgh international meeting, October 1890). — [3]) Angebliche Unebenheiten des erstarrten Eisens. — [4]) Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 257.

Silicium und Mangan.

Den Einfluss des Siliciums scheint Mangan in keiner Weise zu ändern, selbstverständlich in dem Sinne, dass beide Elemente gleichzeitig gegenwärtig sind; denn es darf nicht vernachlässigt werden, dass bei oxydirendem Einflusse Mangan die Entfernung des Siliciums befördert.

So hatte bei Versuchsstäben des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses [1]) ein Stab mit

1,98 Proc. Kohlenstoff,
1,91 „ Mangan,
0,54 „ Silicium,
0,064 „ Phosphor,
0,03 „ Schwefel

nur 27,89 kg Festigkeit auf 1 qmm, wogegen ein anderer Stab mit

0,637 Proc. Kohlenstoff,
0,277 „ Mangan,
0,254 „ Silicium,
0,019 „ Phosphor,
0,033 „ Schwefel

74,18 kg Festigkeit zeigte, und ein anderer mit

0,58 Proc. Kohlenstoff,
0,32 „ Mangan,
0,26 „ Silicium,
0,021 „ Phosphor,
0,04 „ Schwefel

60,44 kg aufwies.

Silicium.

Ueber den Einfluss von Silicium allein auf schwefelhaltiges Eisen hat Turner [2]) folgende Erfahrungen gemacht:

Zehnprocentiges Ferrosilicium wurde im Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt und ausserdem wurde Schwefel hinzugefügt. Die erstarrte Masse bestand aus drei vollständig gesonderten Körpern.

Zu unterst befand sich eine spröde Legirung mit grossen, glänzenden Absonderungsflächen, mit 10,93 Proc. Schwefel neben 10,15 Proc. Silicium, welche also der Formel Fe_4SiS entsprechen würde.

---

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, 1881, S. 525. — [2]) Stahl und Eisen 1888, 2, S. 581.

Darüber befand sich eine Lage von metallischen Kügelchen mit feinkörnigem Gefüge, sonst aber fast gleicher Zusammensetzung, nämlich 10,5 Schwefel und 10,3 Proc. Silicium.

Die oberste Schicht war amorph.

Beim Zusammenschmelzen des erhaltenen Schwefelsiliciumeisens mit Ferrosilicium unter einer Glasdecke wurde ein König mit 10,78 Proc. Silicium und nur 0,45 Proc. Schwefel erhalten.

Beim Zusammenschmelzen des zuerst erhaltenen Schwefelsiliciumeisens mit 10,93 Proc. Schwefel ohne sonstigen Zuschlag wurde ein König mit 13,45 Proc. Silicium und 1,46 Proc. Schwefel erhalten. Er war mit einer dem Aussehen nach grafitähnlichen Masse bedeckt, welche 22,14 Proc. Schwefel und 5,55 Proc. Silicium enthielt.

Turner schliesst aus seinen Versuchen, dass zwar unter günstigen Verhältnissen Schwefel und Silicium neben einander in erheblichen Mengen im Eisen bestehen könnten, dass aber für gewöhnlich diese leicht zerlegbare Legirung zersetzt werde und Silicium den Schwefel austreibe.

Ledebur hält diese Schlussfolgerung — und wir stimmen ihm darin bei — nicht für ausreichend begründet. „Man kann", sagt er, „nur die Neigung schwefelreichen Siliciumeisens, zu saigern, als erwiesen betrachten."

Versuche Percy's mit Schmelzungen von Schwefeleisen mit Kieselsäure und Kohle, welche ein schwefelarmes, dagegen siliciumreiches Eisen ergaben, lassen noch den Zweifel bestehen, ob nicht die Kohle für den Einfluss wesentlich war.

Ledebur erwähnt eines Eisens, welches, beim Abstechen von einem Thomasroheisen erzeugenden Hochofen geschöpft, folgende Zusammensetzung ergab:

Mangan	8,51	Proc.
Schwefel	3,04	„
Silicium	0,60	„
Kohlenstoff	2,00	„
Phosphor	2,56	„

während das Muttereisen annähernd 0,15 Proc. Schwefel enthalten hatte.

Ein Versuch Hochstätter's in Percy's Laboratorium zeigt unmittelbar den geringen Einfluss von Siliciumeisen und Schwefeleisen auf einander [1]).

200 Gew.-Thle. Schwefeleisen mit 60,63 Proc. Eisen und 200 Gew.-Thln. Siliciumeisen mit 8,96 Proc. Silicium wurden innig gemengt und darauf eine Stunde lang in einem bedeckten Thontiegel zur Weissglut erhitzt. Das Product wog 390 Gew.-Thle. Es bestand aus zwei bestimmt ausgeprägten Lagen, deren untere in allen Beziehungen dem ursprünglich angewendeten Siliciumeisen glich, 160 Gew.-Thle. wog und nur eine ganz

[1]) Vgl. S. 219.

geringe Menge Schwefel enthielt, während die obere in allen Beziehungen dem ursprünglich angewendeten Schwefeleisen glich, 230 Gew.-Thle. wog und einzelne Kügelchen des Siliciumeisens eingesprengt enthielt. Man kann hieraus schliessen, dass Silicium- und Schwefeleisen bei hoher Temperatur nicht auf einander einwirken.

Allerdings lassen die folgenden von Turner angeführten Roheisenanalysen ein bestimmtes Verhältniss zwischen Silicium und Schwefel erkennen:

Nr.	Silicium Proc.	Schwefel Proc.	Bemerkungen
1	4,717	0,036	Roheisen von Seaend in Wiltshire
2	3,659	0,077	
3	3,209	0,096	
4	3,14	0,196	
5	2,257	0,16	
6	2,197	0,248	
7	2,19	0,10	grau — Süd-Wales
8	1,96	0,28	halbirt — Süd-Wales
9	1,21	0,46	weiss — Süd-Wales
10	3,02	—	Hämatit-Roheisen
11	2,77	0,01	
12	2,72	0,05	
13	2,63	0,10	
14	1,63	0,15	

Der Schwefelgehalt steigt mit abnehmendem Siliciumgehalte; aber auch hier ist, wie Ledebur richtig bemerkt, der Beweis nicht geführt, dass das Silicium den Schwefel verdrängt habe.

ZWÖLFTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DES ARSENS UND DES ANTIMONS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Arsen und Eisen.

Chemische Verbindungen zwischen Arsen und Eisen.

Arsen verbindet sich mit Eisen in verschiedenen Verhältnissen zu festen Verbindungen.

Percy theilt hierüber folgende, zum Theil auf Versuche in seinem Laboratorium gegründete Angaben mit:

Arseneisen von der Formel $Fe As$. Was bisher über diese Verbindung veröffentlicht ist, widerspricht sich zum Theil. So ist sie nach Gehlen und Bergmann[1]) nicht, nach Berthier dagegen leicht schmelzbar! Berthier giebt folgende Beschreibung davon: Das Arseneisen ist eisengrau, sehr brüchig, zeigt auf dem Bruche grosse, sehr glänzende Blätter, ist nicht magnetisch, sehr schmelzbar, wird nicht angegriffen von Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, wogegen Salpetersäure leicht darauf einwirkt, und Königswasser es unter Bildung von arseniksaurem Eisenoxyd löst. Es ist beständig bei 150° (W. P.). Derselbe Metallurge giebt folgende Darstellungsweise für diese Arsenverbindung an: Eine Mischung von 100 Gew.-Thln. gepulverten Hammerschlags, 50 Gew.-Thln. arseniger Säure, 50 Gew.-Thln. kohlensauren Natrons und 20 Gew.-Thln. Stärke wird nach und nach zur Weissglut erhitzt; das Product ist ein 100 Gew.-Thle. schwerer König von Arseneisen. Derselbe wird nochmals mit arseniger Säure, kohlensaurem Natron und Stärke geschmolzen, wobei er fernere 25 Gew.-Thle. Arsenik aufnimmt. Dieses zweite Product wird mit denselben Zusätzen abermals geschmolzen und nimmt wieder 15 Gew.-Thle. Arsenik mehr auf. Das letzte Product enthält eher mehr Arsen als 1 Aeq. auf 2 Aeq. Eisen (1 At. auf 1 At. Eisen); es ist etwas blasig, körnig und leicht pulverisirbar[2]).

Arseneisen von der Formel $Fe As_2$. Diese Verbindung kommt in der Natur als Arsenikalkies (Löllingit) an mehreren Orten vor, näm-

[1]) Gmelin, Handb. 5, S. 303. — [2]) Berthier, Tr. 2, p. 203.

lich zu Reichenstein in Schlesien, Fossum in Norwegen, Schladming in Steiermark, Lölling in Kärnthen, Breitenbrunn in Sachsen und Andreasberg im Harz [1]). Ein anderes Mineralvorkommen, dessen Zusammensetzung mehr der Formel Fe_2As_3 entspricht, findet sich zu Reichenstein und bei Geier im Erzgebirge [2]). Hier soll nur die erste Verbindung inbetracht gezogen werden. Das specifische Gewicht des Arsenikalkieses von Reichenstein liegt zwischen 8,67 und 8,71. Er krystallisirt rhombisch, hat metallischen Glanz und weisse Farbe, ist spröde, von unebenem Bruche, seine Härte liegt zwischen Apatit und Feldspat; er wird nicht vom Magneten angezogen.

Bei Erhitzung in einem geschlossenen Gefässe giebt er ein Sublimat von metallischem Arsenik und einen schwarzen, metallischen, magnetischen Rückstand. Wird er unter Zutritt der Luft geröstet, so entwickelt sich reichlich arsenige Säure, während basisches arseniksaures Eisenoxyd zurückbleibt. Er wird von Salpetersäure und Königswasser, nicht aber von Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Arseneisen von der Formel $FeAs_4$. Eisen, welches aus seinem Oxyd durch Wasserstoff reducirt war, wurde im Dampfe metallischen Arsens zur Rothglut erhitzt. Der Versuch wurde in einer Glasröhre vorgenommen, durch welche ein Strom trockenen Wasserstoffgases geleitet ward. Die Röhre wurde über einem Gasverbrennungsofen, wie er für organische Analysen gebräuchlich ist, erhitzt. Zuerst wurde das Eisen rothglühend gemacht, dann das Arsenik verflüchtigt und dessen Dampf durch den Wasserstoffgasstrom über das Eisen geführt. Es zeigte sich keine Spur von Feuererscheinung, obwohl das Eisen schnell und vollständig den Arsenikdampf absorbirte, von welchem eine beträchtliche Zeit lang augenscheinlich nichts über das Eisen hinaus entwich. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis alles ursprünglich angewandte Arsenik vollständig verflüchtigt und ein Theil desselben über das Eisen hinaus fortgeführt war, wo es sich reichlich in dem Rohre absetzte. Nach geschehener Abkühlung wurde das Product untersucht. Es zeigte kein Merkmal von Schmelzung, obwohl es sich in einen Klumpen geballt hatte, sondern war so pulverförmig als das reducirte Eisen, ehe es mit den Arsenikdämpfen in Berührung gekommen war. Seine Farbe war grau; es zeigte keine Spur von Magnetismus. Erhitzte man es nur an einer Stelle an der Luft, so entzündete sich schnell die ganze Masse und verbrannte wie Zunder unter reichlicher Entwickelung von Arsendämpfen. Gemischt mit etwas chlorsaurem Kali, entzündete es sich wie Schiesspulver, Geruch nach metallischem Arsenik verbreitend. Es wird nicht merklich durch Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure angegriffen. Die Analyse ergab 14,06 Proc. Eisen, was auf eine beinahe der Formel $FeAs_4$ entsprechende Verbindung hinweist. Setzt man das

[1]) G. Rose, Krystallo-chem. Mineralsystem 1852, S. 53; Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie 1860, S. 19. — [2]) Rammelsberg, op. cit. p. 18.

Atom des Arsens = 75, so berechnete sich der dieser Formel entsprechende Eisengehalt zu 15,70 Proc. Der Versuch ist im Laboratorium Percy's von Richardson angestellt worden. Bei einem anderen ähnlichen Versuch zeigte sich das Product etwas zusammengesintert, von hell stahlgrauer Farbe, unmagnetisch und leicht pulverisirbar; Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure wirkten nicht darauf ein. Die Analyse ergab 28,58 Proc. Eisen und 70,83 Proc. Arsen. Beide Elemente waren quantitativ bestimmt worden, das Arsen wurde als arsensaure Ammonikmagnesia gewogen. Das Product dieses Versuches wurde später nochmals lange Zeit hindurch der Einwirkung von Arsendämpfen bei Rothglut ausgesetzt. Es hatte sein äusseres Ansehen nicht sehr verändert, enthielt aber 26 Proc. Eisen, was beinahe einer der Formel $Fe As_2$ gleichen Zusammensetzung entspricht.

Arseneisen von der Formel Fe_2As. Mischungen von klein geschnittenem Eisendraht und Arsenik im Ueberschuss wurden unter Spiegelglas in bedeckten Tiegeln geschmolzen. Die stets gut geschmolzenen Producte glichen einander sehr im Aeusseren: sie waren sehr spröde, von hellgrauer Farbe und lebhaftem Glanze, feinkörnig und beinahe krystallinisch im Bruche. Ihre Zusammensetzung war indessen sehr verschieden.

Ferner wurden Stücke Bandeisen in einem Thontiegel beinahe zur Weissglut erhitzt und dann wurde Arsenik im Ueberschuss nach und nach zugegeben. Die chemische Verbindung fand sofort unter lebhafter Feuererscheinung statt, und das Eisen schmolz vollständig. Es waren zwei Versuche angestellt worden, deren Producte sich sehr ähnlich den bei Anwendung von Eisendraht erhaltenen zeigten und beziehungsweise 53,02 Proc. und 56,38 Proc. Eisen enthielten. Sie wurden unter einer Spiegelglasdecke abermals erhitzt und zwar zwei Stunden lang beinahe zur Weissglut in Thontiegeln mit verklebten Deckeln. Die nun erfolgenden Producte erschienen unverändert und ergaben bei der Analyse beziehungsweise 58,70 Proc. und 57,74 Proc. Eisen, d. h. einen Gehalt, welcher der Formel Fe_2As annähernd entspricht, deren berechneter Eisengehalt 59,89 Proc. sein würde.

Arseneisen von der Formel Fe_3As. Beim Probiren verschiedener arsenhaltiger Erze auf trockenem Wege bildet sich häufig eine Speise, welche im wesentlichen aus Eisen und Arsenik besteht; obgleich dieselbe in der Praxis unter verschiedenen Bedingungen erzeugt wird, so ist sie sich doch stets sehr ähnlich, sowohl in äusserer Beschaffenheit als in chemischer Zusammensetzung. Die zwei folgenden Beispiele sind zur Darlegung dieser Verhältnisse aus einer grossen Reihe von Versuchen ausgewählt worden, welche Smith im metallurgischen Laboratorium Percy's ausgeführt hat.

1. Ein goldhaltiges Erz, welches aus Eisenkies, Arsenikalkies, Eisenoxyd, Quarz u. s. w. zusammengesetzt war, gab beim Schmelzen

mit Borax, Soda, Mennige und Holzkohle und Umrühren mittelst eines Eisenspatels eine Speise von folgender Zusammensetzung:

Eisen	70,93
Arsenik (aus dem Verlust gefunden) . .	28,89
Schwefel (= FeS 0,49)	0,18

2. Eine Probe arsenhaltigen Bleiglanzes gab beim Schmelzen mit Soda und Eintauchen eines Stückes Schmiedeisen eine Speise von folgender Zusammensetzung:

Eisen	72,17
Arsenik (aus dem Verlust gefunden) . .	27,58
Schwefel (= FeS 0,69)	0,25

Die Zusammensetzung der Speise kann in beiden Fällen sehr annähernd durch die Formel Fe_3As ausgedrückt werden. Der Procentgehalt an Eisen und Arsenik, nach dieser Formel berechnet, würde geben:

Eisen	69,14
Arsenik	30,86

Die Speise ist graulichweiss, hart und sehr spröde. Der Bruch ist glänzend, krystallinisch und von dichtem Gefüge, einigen Arten des weissen gefeinten Eisens ähnlich. Die Temperatur, bei welcher sich die Speise bildet, liegt weit unter dem Schmelzpunkte des Schmiedeisens, und die Bedingung ihrer Bildung ist die, dass das Arsenik sich mit dem Maximalgehalt an Eisen verbinden kann. In geschmolzenem Zustande zeigt sie sich sehr flüssig und füllt die Formen, in welche sie gegossen wird, beim Erstarren scharf aus.

Percy besass eine halbe Kanonenkugel, welche er vom Director der Blaina-Eisenwerke, Levick, erhalten hatte und die sich unter einer grossen Zahl Geschosse von Sinope befand, die als Alteisen aufgekauft waren. Ihr Durchmesser betrug 150 mm; sie war gerade durch die Mitte gebrochen. Die Bruchfläche zeigte eine ausgezeichnet schöne, strahlenförmig krystallinische Structur; es erstreckten sich lange und schmale, glänzende Flächen vom Mittelpunkte nach dem Umfange. Die Farbe war grauweiss, etwa wie die von weissem Eisen. Es zeigten sich infolge schlechten Gusses viele Hohlräume. Die Borspäne einer dieser Kugeln sind 1859 von Dr. Noad analysirt worden und ergaben:

Silicium	Spuren
Schwefel	0,57
Phosphor	Spuren
Arsenik	16,20

Eine zweite Analyse ergab beinahe dieselben Ergebnisse. Nimmt man das Atom des Arsens zu 75 an, so würde die Zusammensetzung des Metalles ungefähr der Formel Fe_7As entsprechen. Ein Stück Rohschiene, welches aus diesen Kugeln hergestellt wurde, hatte einen glitzernden,

sehr krystallinischen Bruch und liess sich nicht schweissen. Es enthielt 0,87 Proc. Arsenik. Das Arsen wurde als arsensaure Ammoniakmagnesia bestimmt.

Die Franzosen fanden im Arsenal zu Algier nach der Eroberung Bomben und Kanonenkugeln, welche als solche werthlos waren und infolge dessen nach Frankreich gesendet wurden, theils zum Umgiessen, theils zur Darstellung von Schmiedeisen; aber man überzeugte sich bald, dass das Metall, woraus sie bestanden, nichts tauge. Berthier fand darin eine grosse Menge Arsenik, und aus seiner Beschreibung geht hervor, dass das äussere Ansehen des Metalls auf dem Bruche ganz dem oben beschriebenen glich. Die Vollkugeln waren noch spröder als die Bomben. Die Analysen von Berthier ergaben folgende Resultate:

	Bomben	Vollkugeln
Arsenik	9,8	27,0
Kohlenstoff	1,5	1,0
Eisen	88,7	72,0
	100,0	100,0
Specif. Gewicht . . .	7,585	7,65

Die Masse enthielt weder Schwefel, Mangan und Kupfer, noch Silicium. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wurde die Gesammtmenge des Arsens unlöslich zurückgelassen als schwarzes körniges Pulver (vielleicht $FeAs_2$), welches sich nur sehr langsam und schwierig an der Luft oxydirte, selbst wenn es mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet wurde. Dagegen oxydirte sich das Metall beider Arten von Geschossen sehr schnell an der Luft, wenn es häufig mit Wasser befeuchtet wurde; behandelte man dann die oxydirte Substanz mit Chlorwasserstoffsäure, so blieb der Kohlenstoff zurück mit einer grossen Menge von Arseneisen, während sich kein Arsenik in der Lösung fand: ein Beweis, dass sich bei der Oxydation kein arsensaures Salz gebildet hatte. Man glaubte, dass diese Geschosse in Spanien gegossen seien, aber man wusste nichts über ihr Alter. Berthier war in Ungewissheit bezüglich des Erzes für dieses Metall und schloss, dass es nicht Mispickel hätte sein können, da die Analyse keinen Schwefel ergab. Er neigte sich daher der Ansicht zu, dass sich irgendwo in Spanien reichliche Ablagerungen von Arseneisen oder arsensauren Eisensalzen befinden müssten. Indessen würde es gar nicht schwierig sein, bei richtiger Wahl passender Flussmittel auch aus Mispickel ein schwefelfreies Arseneisen zu erblasen.

Arsen im technisch verwertheten Eisen.

Abgesehen von den festen chemischen Verbindungen zwischen Eisen und Arsen, kann Arsen mit Eisen in den verschiedensten Mengenverhältnissen zusammengeschmolzen werden.

Im technisch verwertheten Eisen ist Arsen selten und dann der Regel nach nur in kleineren Mengen zu finden.

In einzelnen Fällen fügt man zur Hervorrufung einer harten Oberfläche dem Eisen absichtlich Arsen zu.

Ledebur[1]) erwähnt, dass sehr kleine Mengen Arsen dem für Hartguss bestimmten Gusseisen zugesetzt würden, was eine weisse, harte Kruste bei grau bleibendem Kern hervorrufen solle.

Bei schmiedbarem Eisen benutzt man Arsen häufiger zur Oberflächenhärtung.

C. Ekman in Gothenburg hat darüber folgende Mittheilung gemacht: Geraspeltes Leder, Horn oder andere stickstoffhaltige, animalische Substanzen werden mit einer Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure bis zur Consistenz einer gewöhnlichen Mehlsuppe gemischt. Das Metall, z. B. eine Feile, wird mit dieser Flüssigkeit etwa 1 mm dick überpinselt und dann zu heller Rothglut in einer Muffel oder einem eisernen Cylinder, wie diese Gefässe zur gewöhnlichen Härtung des Stahls gebräuchlich sind, erhitzt. Es bildet sich eine weisse Oberfläche von Arseneisen, welche grosse Härte besitzt. So behandeltes Eisen soll vorzüglich gegen Rost geschützt sein, wofür folgende Thatsache spricht. Man wählte zwei Stücke in allen Beziehungen gleichen Eisens aus und unterzog eines davon der oben beschriebenen Härtung. Fünfzehn Jahre lang blieben beide Proben genau unter denselben Verhältnissen aufbewahrt. Das ungehärtete Stück zeigte sich nach dieser Zeit durch und durch verrostet, während das andere seine ursprüngliche glänzendweisse Oberfläche bewahrt hatte. Hätte es sich durch fernere Versuche bestätigt, dass Arsenik auf diese Weise Eisen vor Rost zu schützen vermag, so wäre seine Anwendung von praktischer Wichtigkeit geworden. Percy wiederholte indessen den Versuch ohne gleichen Erfolg; denn Eisenstücke, welche zwischen Holzkohlenpulver und einem Arsenalkali einige Zeit lang zur Rothglut erhitzt worden waren, zeigten zwar eine harte Oberfläche, wurden aber durch dieselbe keineswegs gegen Rost geschützt.

Arsen und kohlenstoffhaltiges Eisen.

Arsen verdrängt Kohlenstoff, wie Schwefel, macht schmiedbares Eisen roth- und kaltbrüchig, erhöht die Härte und vermindert die Schweissbarkeit.

---

[1]) Eisenhüttenkunde, S. 265.

Ueber den Einfluss des Arsens auf schmiedbares Eisen liegen nicht viele durch Zahlen belegte Beobachtungen vor.

Lundin giebt bei Gelegenheit der Mittheilung über die Arsenikbestimmung im Eisen und in Eisenerzen[1]) die Eggertz'sche Annahme wieder, dass die Schweissbarkeit des Eisens durch Arsen leide, und führt zwei Stabeisensorten an, deren eine bei 0,09 Proc. Arsen neben 0,03 bis 0,04 Proc. Schwefel sehr brüchig, deren andere bei 0,045 Proc. Arsen neben 0,015 bis 0,022 Proc. Schwefel von bester Beschaffenheit war.

Eingehender untersuchten Harbord und Tucker den Einfluss des Arsens auf Flusseisen[2]). Sie stellten eine Eisenlegirung mit 15 Proc. Arsen her und vereinigten verschiedene Mengen derselben mit Thomasflusseisen zu 12 Legirungen, welche 0,07 bis 1,20 Proc. Arsen enthielten. Es zeigte sich bei Stäben bis 0,093 Proc. Arsen fehlerfreie Walzbarkeit, bis 1,184 Proc. ziemlich gute Walzbarkeit. Nur vier Stäbe mit 0,05, 0,083, 0,233 und 0,148 machten eine Ausnahme und liessen sich schlecht walzen.

Schmiedproben ergaben, dass ein Arsengehalt bis 0,17 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur keinen Einfluss auf die Biegungsfähigkeit habe, dass darüber hinaus die Kaltbrüchigkeit anfange, die sehr schnell zunimmt, so dass bei 1 Proc. eine Stange schon beim Fallen auf eine eiserne Platte zerspringt. Dagegen hatte Arsen in den benutzten Procentsätzen keinen Einfluss auf die Schmiedbarkeit bei voller Rothglut. Der Einfluss auf die Schweissbarkeit machte sich schon bei 0,093 Proc. bemerkbar und nahm bis zur Hinderung derselben bei 0,360 Proc. zu.

Mit Recht verweisen die Untersucher auf die Aehnlichkeit des Einflusses von Arsen und dessen von Phosphor hin.

Zwei Proben, welche

Arsen	1,184	und	0,00	Proc.
Phosphor	0,069	„	1,05	„
Mangan	0,288	„	0,30	„
Schwefel	0,034	„	0,02	„
Kohlenstoff . . .	0,096	„	0,07	„

enthielten, zeigten sich gleich gut bearbeitbar in der Rothglut, spröde in der Kälte.

Zerreissproben ergaben eine Vermehrung der Festigkeit in merklichem Grade bis zu 0,66 Proc. Arsen, von da an nahm die Festigkeit ab. Die Elasticitätsgrenze zeigte sich erniedrigt. Abgeschreckt, wird das arsenhaltige Eisen härter, als das gleiche ohne Arsen.

In der Praxis kommen zuweilen arsenhaltige Roheisenarten vor. Spiegeleisen von Siegen enthielt 0,007, solches von Ungarn (Rima Murany) 0,057 Proc., ein weisses Roheisen von Bieber 0,118 Proc., ein graues von Veckerhagen sogar 0,421, aber das sind stets Ausnahmen. Das Erz war in solchen Fällen der Regel nach ein arsenhaltiger Spateisenstein.

[1]) Stahl u. Eisen 1884, 2, S. 485. — [2]) Stahl u. Eisen 1888, 2, S. 577. — [3]) Tr. 2, p. 217.



Antimon und Eisen.

Legirungen.

Eisen und Antimon vereinigen sich leicht durch Schmelzung und geben harte, spröde, weisse, leicht schmelzbare Legirungen von geringerem specifischen Gewicht, als dem Mittel der specifischen Gewichte der sie zusammensetzenden Metalle entspricht. Antimon soll in höherem Grade als irgend ein anderes Metall den Magnetismus des Eisens zerstören. Nach Berthier ist die 70,5 Proc. Antimon enthaltende, der Formel $FeSb$ entsprechende Legirung bei den höchsten Temperaturen unzersetzbar, während Legirungen mit grösserem Antimongehalte bei 150° (Wedgewood's Pyrometer) so lange Antimon verlieren, bis der Rückstand die Zusammensetzung jener Formel erreicht hat.

Eine Legirung von 1 Gew.-Thl. Antimon und 2 Gew.-Thln. Eisen giebt Feuer unter der Feile [1]).

Folgende Versuche sind von Richardson in Percy's Laboratorium angestellt worden: Das Antimon des Handels und dicker Eisendraht waren die Materialien dabei. Die Schmelzung wurde in Thontiegeln mit verschmierten Deckeln vorgenommen.

1. 224 Gew.-Thle. Eisen, 258 Gew.-Thle. Antimon, entsprechend ungefähr der Formel Fe_2Sb. Ein gut geschmolzener König erfolgte; er wog 479 Gew.-Thle., hatte also einen Verlust von 3 Gew.-Thln. erlitten. Er war mattgrau, spröde, körnig im Bruche.

2. 200 Gew.-Thle. Eisen, 200 Gew.-Thle. Antimon. Ein gut geschmolzener König wurde erhalten; er wog 390 Gew.-Thle., hatte also einen Verlust von 10 Gew.-Thln. erlitten. Seine Kennzeichen waren denen des vorigen ähnlich.

3. 297 Gew.-Thle. Eisen, 3 Gew.-Thle. Antimon. Es erfolgte ein gut geschmolzener König von 292 Gew.-Thln. Gewicht, welcher demnach 8 Gew.-Thle. Verlust erlitten hatte. Er war nicht ganz so spröde, als die Producte des ersten und zweiten Versuches, hatte einen helleren Glanz, war aber im Bruche jenen ähnlich.

---

[1]) Thénard, Tr. de chim. 2, p. 247, 1834.

Antimon und kohlenstoffhaltiges Eisen.

Karsten liess, um den Einfluss des Antimons auf das Schmiedeisen kennen zu lernen, auf der Kreuzburger Hütte in Oberschlesien Frischversuche im grossen ausführen. Es wurde dem zu verfrischenden Roheisen nach dem Einschmelzen etwa 1 Proc. Antimon zugesetzt. Das Antimon äusserte ungeachtet seiner grösseren Flüchtigkeit, welche eine geringere Einwirkung hätte erwarten lassen sollen, einen weit nachtheiligeren Einfluss auf die Güte des Stabeisens, als eine gleiche Menge Zinn. In der Schweisshitze war dasselbe Rauchen des Eisens bemerkbar, wie bei dem Zinn, allein das Stabeisen verhielt sich noch weit brüchiger und liess sich nicht allein in der Kälte mit grosser Leichtigkeit zerschlagen, sondern war auch rothbrüchig. Das Eisen hatte nicht allein seine Schweissbarkeit in hohem Grade verloren, sondern war auch so überaus kaltbrüchig geworden, dass die Stäbe schon bei dem Ausschmieden unter dem Hammer zersprangen. Die Analyse ergab einen Antimongehalt von nur 0,23 Proc.

Karsten entdeckte auch 0,114 Proc. Antimon in einer Probe Schmiedeisen, welches sich durch einen hohen Grad von Kaltbruch unvortheilhaft auszeichnete; daneben fand sich nur ausser einem höchst unbedeutenden Schwefelgehalt ein Phosphorgehalt von 0,38 Proc., welcher nach Karsten's Erfahrung nicht imstande war, Kaltbruch in bemerkbarem Grade zu bewirken. Es musste daher der gefundene unbedeutende Antimongehalt für völlig zureichend erachtet werden, dem Eisen eine kaltbrüchige Eigenschaft mitzutheilen [1]).

Aehnliche Ergebnisse hatte Billings [2]), welcher mit $1^1/_2$ Procent Antimon Flusseisen vollständig unbrauchbar machen konnte, indem es stark kaltbrüchig und so rothbrüchig wurde, dass es unter Hammer und Walzwerk zu Stücken zerfiel.

Für Lager wird von Hartshone ein Metall empfohlen, welches durch Zusammenschmelzen von 2 kg Eisen, 188 g Kupfer, 31 g Zinn und ebenso viel Antimon erhalten wird. Nach Abzug des entstehenden Verlustes von 2 kg würde die Legirung enthalten:

8,35 Kupfer	1,38 Antimon
1,38 Zinn	88,89 Eisen [3]).

In einzelnen Roheisensorten, besonders solchen, die aus Spateisenerzen dargestellt worden sind, wird ein Antimongehalt angegeben, der von Spuren bis 0,29 Proc. steigt. Höhere Gehalte sind zweifelhaft. Das Kanoneneisen von Finspång soll nach Ekman neben 0,12 Proc. Schwefel 0,173 Proc. Antimon enthalten.

---

[1]) Eisenhüttenkunde 1, S. 524. — [2]) Engineering and Mining Journal (Howe), 1887, II, p. 296. — [3]) Bischof, Seite 307.

DREIZEHNTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DES KUPFERS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Eisen-Kupfer-Legirungen.

Eisen und **Kupfer** legiren sich zwar im metallischen Zustande in sehr vielen Verhältnissen zu anscheinend festen Verbindungen, so dass es Eisen mit ganz geringer Menge Kupfer und Kupfer mit ganz geringer Menge Eisen geben kann, oft aber zerfallen geschmolzene, anscheinend homogene Gemenge beim Erstarren in ärmere und reichere Legirungen.

Rinmann erhitzte in einem Gebläseofen heftig einen Tiegel, welcher eine Mischung von fünf Theilen Eisen und einem Theil Kupfer in Gestalt von Streukupfer enthielt [1]. Das Product war ein gut geschmolzener, convexer König von etwas geringerem Gewichte, als das der angewendeten Metalle zusammen gewesen war. Er zeigte sich hart, zähe und liess sich nur mit Schwierigkeit brechen; sein Bruch war weiss mit schwarzen Punkten, ohne äussere Anzeichen von Kupfergehalt, ausser einer hier und dort oberflächlich auftretenden Kupferhaut [2]. Rücksichtlich der **Wirkung** des Kupfers auf Eisen sind, wie **Karsten** bemerkte, **Rinmann's** Angaben widersprechend. An einer Stelle sagt derselbe, aus Unwissenheit glaube man, Rothbruch des Eisens werde besonders durch Kupfer bewirkt, ja einzelne Ausländer seien so einfältig, anzunehmen, dass schwedisches Eisen im allgemeinen Kupfer enthalte und deshalb rothbrüchig sei [3]; während er an einer anderen Stelle schreibt, es könne nicht geleugnet werden, dass die Gegenwart von Kupfer im schmiedbaren Eisen unheilbaren Rothbruch hervorbringe [4].

Mushet stellte Versuche über die Ausführbarkeit, Eisen und Kupfer zu legiren, an und kam zu folgenden Schlüssen: Reines Schmiedeisen kann mit Kupfer in jedem Verhältniss legirt werden, bis die Gewichtstheile des Eisens und Kupfers gleich sind, ja sogar bis erstere überwiegen. Die Intensität der Kupferfarbe nimmt zu, bis die Mengen beider Metalle gleich sind; dann wird der Bruch in eben dem Grade blasser, wie die Eisenmenge die des Kupfers überwiegt. Bei 50 Proc. Eisengehalt besitzt die Legirung grosse Festigkeit; mit der Eisenmenge nimmt zwar die Härte zu, die Festigkeit aber ab, und beim Anhauen mit dem Meissel spaltet das Metall vorweg [5]. Die Angabe hinsichtlich der Intensitäts-

---

[1]) Band 1, S. 340. — [2]) **Rinmann**, Geschichte des Eisens 1, S. 464. — [3]) Op. cit., p. 462. — [4]) Op. cit., p. 388. — [5]) Phil. Mag. 6, p. 81, 1835.

zunahme der Kupferfarbe stimmt, wie sogleich gezeigt werden soll, nicht mit den Erfahrungen anderer überein.

Nach Karsten kann Eisen nur eine gewisse, wahrscheinlich nur sehr wenige (etwa zwei) Procente betragende Menge Kupfer aufnehmen, und umgekehrt kann das Kupfer nur mit einer geringen Quantität Eisen sich verbinden [1]). Nach ihm scheint das Kupfer auf die magnetische Eigenschaft des Eisens sehr wenig zu wirken, da das Vorhandensein selbst geringer Eisenmengen im Kupfer durch den Magneten erkannt werden könne.

Folgende Versuche, Eisen und Kupfer zu legiren, wurden in Percy's Laboratorium von Richardson angestellt. Dicker Eisendraht und galvanisch niedergeschlagenes Kupfer, in kleine Stücke geschnitten, bildeten das Material. Die Schmelzung geschah unter einer Glasdecke in Thontiegeln mit verschmierten Deckeln.

1. 200 Gew.-Thle. Eisen und 1000 Gew.-Thle. Kupfer. Das Product war ein gut geschmolzener König, welcher 8 Gew.-Thle. weniger als die angewandten Metalle wog. Er hätte ungefähr 16,6 Proc. Eisen enthalten müssen. Er war äusserlich kupferfarben, seine Oberfläche platt mit abgerundeter Kante; es zeigten sich keine Auswüchse, aber an einer Stelle nahe dem Rande war eine leichte Einsenkung zu bemerken, in welcher, wie sich durch die Lupe erkennen liess, das Metall aus einer schwammartigen Anhäufung sehr kleiner verwirrt-krystallinischer Partikelchen bestand. Das Product war viel härter und zäher als Kupfer und wurde mit einem Hartmeissel fast ganz durchgetheilt, ehe es in zwei Stücke zersprang. Es liess sich von Flussspat, aber nicht von Kalkspat ritzen. Der Bruch war von kupferrother Farbe, indessen etwas blasser als der von hammergarem Kupfer. Das Gefüge erschien feinkörnig oder glänzend und seidenartig, je nach der Stellung gegen das auffallende Licht; bei schwacher Vergrösserung unter dem Mikroskop erschien es zwar homogen, jedoch gelang es nicht, ein Stück dieses Metalls in Draht auszuziehen. Die Zähigkeit des erhaltenen Productes war erstaunlich gross. Es liess sich unter dem Hammer bei dunkler Rothglut ausplatten, aber spaltete zugleich. Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dass Versuche mit einem so kleinen Stücke keinen hinlänglichen Anhalt für die Eigenschaften bei der Verarbeitung im grossen abgeben können.

2. 300 Gew.-Thle. Eisen und 1000 Gew.-Thle. Kupfer. Bis auf 55 Gew.-Thle. Eisen, welche ungeschmolzen zurückblieben, war der König gut geschmolzen. Der Verlust betrug 22 Gew.-Thle. Der Bruch hatte eine blassere kupferrothe Farbe als der von Nr. 1. Das Metall war körnig-krystallinisch und erschien homogen, wenigstens gelang es nicht, unter der Lupe gesonderte Punkte von Eisen zu entdecken. Es war

---

[1]) Eisenhüttenkunde 1, S. 488 u. f.

nicht so zähe als Nr. 1. Sein Eisengehalt betrug ungefähr 20 Proc., wenn man den ungeschmolzenen Theil abzieht.

3. 700 Gew.-Thle. Eisen und 700 Gew.-Thle. Kupfer. Der Verlust war 8 Gew.-Thle. Der König war gut geschmolzen. Er hatte eine hellrothe Kupferfarbe, war sehr spröde und im Bruche feinkörnig. Der Eisengehalt betrug ungefähr 50 Proc.

4. 700 Gew.-Thle. Eisen und 500 Gew.-Thle. Kupfer. Der Verlust betrug 6 Gew.-Thle. Der König war gut geschmolzen. Die Oberfläche war in der Mitte sehr schwach concav. Sie hatte die Farbe des Eisens und das Aussehen, als ob sie mit diesem Metall dünn plattirt worden wäre; unter der Lupe konnte man hier überall Andeutungen von Krystallisation erkennen, etwa wie die, welche Salmiak auf Glas verdampft zurücklässt. Diese Plattirung von Eisen (um so zu sagen) erstreckte sich rund um die Kanten herum nach abwärts, aber nur unregelmässig über die Unterseite des Königs. Das Metall war sehr spröde. Der Bruch war in Farbe ähnlich dem von Nr. 3, uneben und sehr entschieden krystallinisch; unter der Lupe konnte man bemerken, dass er aus einer Anhäufung von Krystallen, ähnlich den oben erwähnten von Salmiak, bestand; es zeigten sich Anzeichen von Spaltungsflächen beträchtlicher Grösse, die nicht glatt waren, sondern offenbar aus sehr kleinen parallelen Flächen bestanden und eine Art von glimmerigem Glanz hervorriefen, wenn man das Stück gegen das auffallende Licht wendete und drehte. Das Metall enthielt ungefähr $58^1/_4$ Proc. Eisen.

5. 800 Gew.-Thle. Eisen und 200 Gew.-Thle. Kupfer. Der Verlust betrug nur 2 Gew.-Thle. Der König war gut geschmolzen. Das Metall war ausserordentlich spröde. Der Bruch hatte eine blass kupfergraue Farbe, deren Tönung mit der Richtung des auffallenden Lichtes wechselte; er war körnig-krystallinisch und zeigte den glimmerigen Anschein in weit höherem Grade als der von Nr. 4. Kupferrothe Theilchen traten hier und da auf, vorzüglich aber am unteren Theile des Königs. Unter einem schwach vergrössernden Mikroskop bot der Bruch viel Interessantes dar; er zeigte sich als zusammengesetzt aus eisengrauen, glimmerartigen Schuppen, gemischt mit rothen, kupferartigen Theilchen. Das Metall enthielt 80 Proc. Eisen.

Sämmtliche hier beschriebene Metallkönige wirkten stark auf die Magnetnadel.

Das umgekehrte von Nr. 5 erhielt Riche[1]), welcher in eine Legirung von 94,1 Proc. Kupfer und 5,9 Proc. Eisen unter dem Mikroskop graue Tröpfchen ausgeschieden fand, während aus einer Mischung von 90 Proc. Kupfer und 10 Proc. Eisen sich die beiden Metalle in der Weise trennten, dass der obere Theil viermal soviel Eisen als der untere enthielt.

---

[1]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, II, p. 261.

Kupfer- und kohlenstoffhaltiges Eisen.

Karsten, nachdem er sich über die Verschiedenartigkeit der Meinungen hinsichtlich der Wirkung eines Kupfergehaltes auf die Eigenschaften des Eisens ausgelassen hat, giebt als allgemeine Meinung praktischer Eisenhüttenleute die, dass Kupfer Eisen rothbrüchig mache. Zur näheren Prüfung der verschiedenen Meinungen über den Einfluss des Kupfers auf das Eisen liess er in Oberschlesien Frischversuche im grossen anstellen. Bei dem ersten Frischversuche ward nur $^1/_2$ Proc. Kupfer als Zusatz angewendet. Die Flamme zeigte sich während der ganzen Dauer des Frischprocesses lebhaft grün. Die Luppe verhielt sich bei dem Zängen sehr derb, gar und rein; das Eisen schmiedete sich recht gut, bekam keine Kantenbrüche, hielt auch die Proben gut aus, und das Kupfer schien nicht den mindesten Rothbruch bewirkt zu haben. Der Versuch wurde daher mit einem Kupferzusatz von 1 Proc. wiederholt. Hier zeigte sich, dass das Eisen von der Luppe nicht gut schweissen wollte, dass die Stücke eine drei-, vier-, auch fünfmalige Hitze erhalten mussten und dennoch stellenweise unganz blieben. Ward ein Stab in dem Augenblick, als er eine starke Hitze erhalten hatte, ins Wasser gesteckt, so schlug eine grün gefärbte Flamme auf. Bei dem Probiren der acht Stäbe, welche aus dieser gut gefrischten Luppe ausgeschmiedet wurden, hielten nur sechs die Proben aus, die anderen beiden zersprangen an den Stellen, wo sich Kantenbrüche gezeigt hatten. Wenn also das Stabeisen auch keine bedeutend geringere Festigkeit als sonst gewöhnlich aufwies, so war doch die Schweissbarkeit durch den Kupferzusatz von 1 Proc. bedeutend vermindert. Die Analyse zeigte, dass das Eisen 0,286 Proc. Kupfer aufgenommen hatte. Karsten schliesst hieraus, dass das Kupfer auf die Festigkeit des Eisens nicht in dem hohen Grade, als gewöhnlich behauptet werde, nachtheilig einwirke, obgleich es dieselbe in einem höheren Grade — wenigstens in diesen Verhältnissen — vermindere, als der Phosphor. Karsten führt schliesslich das merkwürdige Verhalten des kupferhaltigen Eisens gegen Säuren an, indem dasselbe, unter ganz gleichen Umständen, wenigstens sechsmal mehr Zeit zur Auflösung in Schwefelsäure und Königswasser erfordere, als das reine Stabeisen.

F. Storer giebt an, dass sich Eisenblech und Draht auf trockenem Wege verkupfern lassen, indem man das mittelst einer Säure vollkommen blank geätzte Metall in geschmolzenes und auf einer sehr hohen Temperatur erhaltenes Kupfer eintauche. Das letztere lege sich dann nicht bloss über das Eisen, sondern löthe sich gleichsam an, incorporire sich dem Eisen. Dies spricht für eine Legirung zwischen den beiden Metallen an ihren Berührungsflächen, sonst würde beim Erkalten wahrscheinlich die Kupferschicht leicht abzulösen sein. Storer aber versichert, dass

das so verkupferte Eisen Abreiben, Hämmern und Ausstrecken vertrage, ohne dass der Kupferüberzug abblättere oder zerrissen werde; es zeige sich dasselbe nach mehr als neunmonatlicher Berührung mit Seewasser unangegriffen und lasse sich wie neues Metall hämmern oder strecken.

Alte römische eiserne Fingerringe scheinen meistentheils etwas Kupfer zu enthalten. G. Rose fand dies, als er eine Antike aus der Chladni'schen Meteoritensammlung, deren Stoff lange Zeit für Meteoreisen gehalten worden war, untersuchte, und erhielt dasselbe Ergebniss bei Prüfung mehrerer römischen Eisenringe aus dem Berliner Museum.

Ist Kohlenstoff im Eisen gegenwärtig, so schwindet die Legirungsfähigkeit des Kupfers merklich mit der Zunahme an Kohlenstoff.

Mushet erhielt folgende Resultate, als er Kupfer mit Stahl und Roheisen schmolz [1]):

Stahl, mit 5 Gewichtsprocent Kupfer geschmolzen, wurde bedeutend härter, unbrauchbar für Zwecke, für welche es einer Schmiedung unterliegen musste, und unfähig, scharfe Kanten anzunehmen. Der Guss der Legirung war krystallisirt wie Gussstahl und zeigte keine Spur von Kupfer, weder an der äusseren Fläche noch auf dem Bruche. Stangenstahl, mit 10 Gewichtsprocent Kupfer [2]) geschmolzen, gab einen Guss, der äusserlich dem vorigen ähnlich war, aber keine so entschieden strahlige Krystallisation zeigte. Er war hart und spröde, und auf dem Bruche konnte man sehr kleine Pünktchen von Kupfer erkennen.

Ein Gussstück, welches man durch Zusammenschmelzen von Stahl mit 20 Gewichtsprocent Kupfer erhielt, erschien, wenn man es feilte, kupferroth an der unteren und stahlfarbig an der oberen Seite. Der Bruch war gleichförmig körnig. Stahl, mit $^1/_3$ seines Gewichts Kupfer geschmolzen, gab einen Guss, dessen unterer Theil ganz aus Kupfer bestand; auf der Bruchfläche zeigte sich Kupfer in Streifen und Knoten.

Weisses Roheisen zeigte beinahe dieselben Ergebnisse, wenn es mit ähnlichen Gewichtsmengen Kupfer zusammengeschmolzen wurde; aber die Neigung des Kupfers, sich auszuscheiden, erschien grösser, sobald dessen Menge 5 Proc. überstieg.

Graues Roheisen Nr. 1, mit 5 Proc. Kupfer geschmolzen, zeigte Flecke rothen Kupfers auf der unteren Seite des Gusses sowohl, als auf der Oberfläche. Bei 10 Proc. Kupfer setzte sich dasselbe in Blättern an der Aussenseite des Roheisens an, und bei 20 Proc. hatte sich ein zusammenhängender Kupferkönig unter dem Roheisen auf dem Boden des Tiegels abgeschieden. Mushet zog den Schluss, dass sich Kupfer mit Eisen in dem Verhältniss vereinigt, wie letzteres frei von Kohlenstoff ist.

Nach Eggertz zeigt Schmiedeisen mit 0,5 Proc. Kupfer nur Spuren von Rothbruch [3]), während Stahl, welcher aus einem nur 0,5 Proc. Kupfer haltenden Eisen hergestellt wird, nichts werth ist.

---

[1]) I, S. 197. — [2]) Durch einen Druckfehler ist bei der Beschreibung des zweiten Versuches wahrscheinlich Kupfer und Eisen verwechselt worden. — [3]) Wagner's Jahresbericht, 1862, S. 9.

Longmaid nahm ein Patent auf die Legirung von 1,25 bis zu 5 kg Kupfer zu 1 t Eisen[1]. Das Kupfer soll in das geschmolzene Roheisen beim Fein- oder Frischprocess gebracht werden. Der Patentinhaber giebt an — was indessen recht unwahrscheinlich ist — dass das so erzeugte Eisen einen höheren Grad der Härte besässe, während es die Dehnbarkeit unverändert beibehalten habe. Bis jetzt scheint wenigstens die Wahrheit dieser Behauptung auch nicht durch neuere Versuche bestätigt worden zu sein.

Faraday und Stodart schmolzen Stahl mit 2 Proc. Kupfer, ohne dass es ihnen gelang, hierdurch die Qualität des Metalls zu verbessern[2]. Sie stellten die Versuche auf folgende Weise an: Um Ergebnisse in grösserem Maassstabe zu erhalten, arbeiteten sie in einem Sheffielder Gussstahlofen. Der Stahl und die Legirungsmetalle wurden in möglichst zweckmässiger Form abgewogen, einem verständigen und zuverlässigen Werkführer anvertraut, welcher allein darauf zu sehen hatte, dass alles richtig in den Tiegel gepackt, letzterer in den Ofen gebracht wurde, und dass das Metall eine beträchtliche Zeit in dünnem Flusse verharrte, ehe man es in eine Form ausgoss. Das Gussstück wurde dann zur Schmiede gebracht und in Stäbe von passenden Abmessungen geschmiedet bei einer Temperatur, die nicht höher war, als gerade genügte, um das Metall unter dem Hammer bearbeiten zu können. Das fertige Product wurde mechanisch und chemisch geprüft und mit den im Laboratorium, also im kleinen erhaltenen Producten verglichen. Aeusseres Ansehen und Gefüge einer unter dem Hammer gebrochenen Probe gaben schon Anhaltspunkte zur Beurtheilung der allgemeinen Vorzüge oder Nachtheile; Härte, Festigkeit und andere Eigenschaften wurden dann durch verschiedene Versuche festgestellt, nachdem die Legirung in eine richtige Form, etwa die eines Werkzeugs, gebracht, hinlänglich gehärtet und getempert war[3].

Ein kupferreiches Roheisen, welches beim Kupferschmelzen in Perm fällt, soll weiss sein, 12,64 Proc. Kupfer und 3,03 Proc. Kohlenstoff enthalten und Theilchen metallischen Kupfers auf der Bruchfläche zerstreut bemerken lassen, aber es ist nichts darüber gesagt, wie viel von diesem Kupfer sich in Legirung oder wenigstens in inniger Mischung mit dem Eisen befunden habe. Schmilzt man das kupferreiche Roheisen in einem Herde und schützt die Oberfläche vor Oxydation, so sammelt sich Kupfer mit etwa 20 Proc. Eisen im unteren Theile und kann von dort unter der darüber schwimmenden Lage von Roheisen abgestochen werden, welches letztere von $^1/_4$ bis 2 Proc. Kupfer zurückhält und welches, nach Krilowski, sich wohl für Giessereizwecke eignet. Es füllt die kleinsten Hohlräume und zieht sich beim Erstarren kaum zusammen, ist einer hohen Politur fähig und lässt sich angeblich wie Stahl härten; sein Bruch, wenn

[1]) A. D. 1861, Nr. 1863. — [2]) The Quarterly Journ. of Science, Literature, and the Arts, 9, p. 329, 1820. Philos. Trans. 1822, p. 266. — [3]) Phil. Trans. 1822, p. 254.

es schnell abgekühlt worden war, ist glänzend und blätterig, nach langsamer Abkühlung dagegen matt und feinkörnig; man kann es mit grösster Leichtigkeit auf der Drehbank bearbeiten, ja es ist sogar ein wenig schmiedbar. Gussstücke aus diesem Metall sind, wenn sie aus der Form genommen werden, mit einer zusammenhängenden, obschon ausserordentlich dünnen Haut von metallischem Kupfer bedeckt, so dass sie, einige Zeit der Luft ausgesetzt, vollständig die Farbe der Bronce annehmen.

Den Einfluss des Kupfers haben Bell und Wingham weiter studirt[1]). Sie stellten ein kupferreiches Metall durch Schmelzen von Gusseisen mit Kupferoxyd her, welches

Kupfer	7,55	Proc.
Kohlenstoff	2,72	„
Mangan	0,29	„
Silicium	0,36	„
Phosphor	0,13	„
Schwefel	0,19	„

enthielt, und welches hellweiss, krystallinisch und sehr hart war, dabei spröde gegen Stoss. Dies wurde zu kupferfreiem Thomasflusseisen gesetzt, welches

Kohlenstoff	0,133	Proc.
Mangan	0,284	„
Silicium	0,002	„
Phosphor	Spur	
Schwefel	0,06	Proc.

enthielt.

Es ergaben sich folgende Zerreissfestigkeiten der erhaltenen Legirungen:

Nr.	Kupfer Proc.	Kohlenstoff Proc.	Zerreiss-festigkeit kg auf 1 qmm	Dehnung Proc.
1	0,847	0,102	28,8	10
2	2,124	0,217	57,6	5
3	3,63	0,38	74,9	5
4	7,171	0,712	88,2	0
ferner:				
5	0,0	0,133	46	—
6	4,1	0,183	69	—
7	4,41	Spur	54	—

[1]) Engineering and Mining Journal 1887, II, p. 278.

Die Anwesenheit von Kohlenstoff trug wesentlich zur gleichmässigen Vertheilung des Kupfers im Eisen bei. Nur Probe 7 war nicht homogen, lichtgrau von Farbe, krystallinisch im Bruch. Probe 1 war faserig, die übrigen waren krystallinisch. Probe 4 war sehr feinkörnig und dicht. Nr. 1, 2, 3 und 6, also die an Kohlenstoff armen Proben, liessen sich warm und kalt gut schmieden, Nr. 4 dagegen (mit hohem Kohlenstoff) war rothbrüchig.

Nach Scranton[1]) können brauchbare T-Eisen aus Bessemerflusseisen mit 0,51 bis 0,66 Proc. Kupfer hergestellt werden, trotz dünner Flanschen und niedriger Endtemperatur beim Walzen.

Die Befürchtungen über den Einfluss des Kupfers auf kohlenstoffhaltiges Eisen sind hiernach offenbar früher zu übertrieben gewesen.

In den zahlreichen Roheisenanalysen, welche bekannt geworden sind, findet sich die höchste Angabe von 0,29 Proc. Kupfer im Spiegeleisen des Siegerlandes, in dem aus den kupferkieshaltigen Spatheisenerzen derselben Gegend in Rheinland erblasenen weissen Roheisen 0,24 Proc., im grauen Roheisen von Reschitza (Banat) aus kupferkieshaltigen Magneteisenerzen 0,16 Proc. Im allgemeinen reicht der Kupfergehalt nicht in die erste Decimalstelle.

Da Kupfer den Oxydationsprocessen widersteht, so findet es sich in gleicher absoluter Menge, wie im Roheisen, im schmiedbaren Eisen wieder.

Die im vorstehenden gemachten Angaben zeigen, dass ausnahmslos dem Kupfer die Eigenschaft, Rothbruch herbeizuführen und die Schweissbarkeit zu verringern, zugeschrieben wird, indessen werden die Mengen, welche dazu erforderlich sind, sehr verschieden angegeben.

Für Rothbruch halten einige 0,85 bis 0,96 Proc. Kupfer für die Grenze, andere schon 0,5; für die Schweissbarkeit scheint bei 0,2 Proc. die zulässige Grenze erreicht zu sein.

Nach Billings' Versuchen bilden 2 Proc. Kupfer jedenfalls die äusserste Grenze der Brauchbarkeit, bei welcher der Rothbruch schon bis zum Zerbröckeln des schmiedbaren Eisens gestiegen ist.

Den Einfluss des Kupfers ohne gleichzeitige Gegenwart von Schwefel untersuchte auch Choubley in Firminy[2]). Er fand, dass selbst 1 Proc.[3]) Kupfer bei Abwesenheit von Schwefel noch keinen Rothbruch hervorrufe.

Das untersuchte Metall enthielt nämlich:

Kupfer	0,96 Proc.
Schwefel	0,04 „
Kohlenstoff	0,49 „
Mangan	0,46 „
Silicium	0,15 „
Phosphor	0,07 „

---

[1]) Howe, Metallurgy of steel, p. 83 und 368, wo die Ansichten Brustlein's über die Aussichtslosigkeit des sogenannten Kupferstahls mit 3 bis 4 Proc. Kupfer angeführt werden. — [2]) Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten, III, S. 195. — [3]) Ebendaselbst.

Howe[1]) stellt 14 nicht rothbrüchige Sorten schmiedbaren Eisens zusammen, welche von 0,21 bis 0,96 Proc. Kupfer enthalten haben, darunter sechs von mehr als 0,5 Proc.

Derselbe kommt zu dem Schlusse, dass 0,2 Proc. Kupfer einflusslos auf schmiedbares Eisen sind, 0,3 Proc. noch ohne Nachtheil sein können, 0,34 Proc. gefährlich werden.

Krupp'scher Kanonenstahl enthält zuweilen 0,30 bis 0,35 Proc. Kupfer, herrührend von den kupferhaltigen Siegerländer Spateisenerzen.

Die Amerikaner pflegen 0,15 bis 0,2 Proc. Kupfer schon als zu viel für Eisenbahnmaterial anzusehen.

Kupfer und andere Elemente im kohlenstoffhaltigen Eisen.

Die nicht unerheblichen Abweichungen in den Angaben über den zuverlässigen Kupfergehalt in einem Eisen, welches weder rothbrüchig noch unschweissbar ist, scheinen davon herzurühren, dass andere Elemente, wenn sie mit Kupfer zusammen im kohlenstoffhaltigen Eisen vorkommen, einen weit nachtheiligeren Einfluss ausüben, als Kupfer allein. Hierzu sind Mangan und Schwefel zu rechnen; ersteres wirkt anscheinend dem schädlichen Einflusse des Kupfers entgegen, letzterer erhöht ihn.

Mangan.

Während die dem Kupfer ähnlichen, aber weit stärker hervortretenden Einflüsse des Schwefels durch Mangan hauptsächlich deshalb vermindert werden können, weil Schwefel verdrängt wird, ist etwas ähnliches für das Kupfer nicht anzunehmen. Die leichtere Legirungsfähigkeit des Mangans mit dem Kupfer scheint dagegen die mechanische Ausscheidung des Kupfers zu verhindern, ein gleichartiges Gefüge hervorzurufen und dadurch günstig zu wirken.

Aus vielen von Howe zusammengestellten Arten schmiedbaren Eisens[2]), welche, obwohl kupferhaltig, nicht rothbrüchig waren, lässt sich ein Einfluss des zwischen Spuren und 0,78 Proc. schwankenden Mangangehaltes allerdings nicht ableiten.

So fraglich es daher bleibt, ob Mangan überhaupt irgend welchen Einfluss zur Aufhebung der schädlichen Wirkungen des Kupfers ausübt, so sicher ist es, dass, wenn

[1]) Howe, Metallurgy of steel, p. 83.
[2]) Ebendaselbst.

Schwefel zum Kupfergehalte tritt, Rothbruch und Unschweissbarkeit erhöht werden. Dies ist erklärlich durch die starke Verwandtschaft, welche Kupfer und Schwefel haben und die weit diejenige zwischen Eisen und Schwefel überwiegt. Schon die Stengel'schen Versuche deuten auf diesen Einfluss, welcher neuerdings durch Prüfungen von Wasum [1]) bestätigt ist.

Kupfer allein gab in Mengen von 0,862 Proc. noch keine Spur von Rothbruch, 0,15 Proc. Schwefel allein war ebenfalls unschädlich, aber 0,595 Proc. Schwefel und Kupfer zusammen gaben bereits schlechte Ergebnisse. Freilich war in allen diesen Fällen auch der Schwefelgehalt höher als 0,15 Proc., genügte also für sich schon zur Herbeiführung von Rothbruch.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse übersichtlich:

Nr.	Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Mangan	Schwefel	Kupfer	Verhalten beim Walzen
			1. Einfluss des Kupfers.				
1	0,276	0,144	0,064	0,778	0,059	0,452	Sehr gut
2	0,233	0,091	0,050	0,709	0,060	0,862	Gut
			2. Einfluss des Schwefels.				
3	0,280	0,160	0,049	0,634	0,119	0,050	Gut
4	0,393	0,141	0,065	0,695	0,158	0,040	Gut
5	0,258	0,136	0,043	0,500	0,201	0,076	Schlecht
6	0,307	0,075	0,039	0,488	0,214	0,057	Schlecht
7	0,224	0,089	0,030	0,480	0,231	0,066	Sehr schlecht
			3. Einfluss des Schwefels und Kupfers zusammen.				
8	0,311	0,051	0,061	0,514	0,107	0,849	Gut
9	0,281	0,169	0,059	0,594	0,170	0,429	Schlecht
10	0,235	0,164	0,045	0,468	0,173	0,573	Schlecht
11	0,262	0,131	0,052	0,655	0,189	0,406	Schlecht

Bei dem verhältnissmässig geringfügigen Einflusse des Mangans auf kohlenstoffarmes Eisen ist eine verbessernde Einwirkung so geringer Schwankungen im Mangangehalt, wie sie hier vorliegen, nicht wahr-

[1]) Stahl und Eisen 1882, I, S. 192.

scheinlich; man darf daher den festgestellten Einfluss allein der gemeinschaftlichen Einwirkung von Kupfer und Schwefel zuschreiben.

Kupfer, Schwefel und Silicium im kohlenstoffhaltigen Eisen.

Stengel hat schon 1837 einen Aufsatz veröffentlicht über den Einfluss des Schwefels, Siliciums und Kupfers auf die Güte des Schmiedeisens und Stahls [1]); da er aber immer nur die Gewichtsverhältnisse der genannten Elemente bestimmte, so dürfen die aus seinen Ergebnissen gezogenen Schlüsse nur bedingt anerkannt werden. Nichtsdestoweniger verdienen sie ausführlich mitgetheilt zu werden.

Uebersicht der Ergebnisse Stengel's.

Das Zeichen — zeigt an, dass auf das Element geprüft wurde, ohne es zu finden; das Zeichen ..., dass darauf nicht geprüft wurde.

Schmiedeisen.

Nr.	S Proc.	Si Proc.	Cu Proc.	Erzeugungsort
1	0,002	0,056	—	Saarbrücker Revier.
2	0,004	0,048	0,07	Aus der Eifel.
3	0,013	0,050	—	Englisches gepuddeltes Eisen.
4	0,016	0,076	—	Halberger Hammer, b. Saarbrücken.
5	0,116	0,192	—	Von Bonn; Erzeugungsort unbekannt.
6	0,018	0,038	0,21	Gepuddeltes Eisen, von der Alf, bei Kochem.
7	0,015	0,096	0,44	Siegen.
8	0,032	0,278	0,38	Harz.

In Nr. 1, 2 und 3 zeigte das Eisen keine Spur von Rothbruch. In Nr. 4 war nur eine geringe Neigung zum Rothbruch. Nr. 5 war im höchsten Grade rothbrüchig. Nr. 6 zeigte einige Neigung zum Rothbruch, während doch Nr. 3, dessen Zusammensetzung bis auf die Abwesenheit des Kupfers fast damit übereinstimmte, vollständig frei von diesem Mangel war. Nr. 7 liess eine Spur Rothbruch erkennen, und Stengel giebt deshalb 0,44 Proc. Kupfer als die Grenze an, bei welcher

[1]) Karsten's Archiv 10, S. 744, 1837. Vergl. auch 9, S. 465 bis 487.

Rothbruch infolge der Gegenwart dieses Metalls aufzutreten anfängt. Nur wenn das Eisen Nr. 7 zu dünnen Stücken ausgestreckt wurde, zeigte es seine geringere Güte im Vergleich mit kupferfreiem Eisen. Nr. 8 war rothbrüchig, konnte indessen noch gebogen werden, ohne zu brechen. Dass in diesem Falle der Rothbruch nicht von Kupfer herrührte, wird durch einen Vergleich mit Nr. 7 bewiesen. Die Festigkeit des Eisens wird nicht durch die Gegenwart von selbst mehr als $^1/_3$ Proc. Kupfer beeinflusst, wenigstens nicht, wenn das Metall zu der Dünne von Bändern ausgereckt wird, obschon es dann immerhin rauhe Kanten zeigt.

Stahl.

Nr.	S Proc.	Si Proc.	Cu Proc.	Erzeugungsort
9	0,002	0,115	—	Rohstahl, Erzberg bei Eisenerz, Steyermark.
10	0,028	...	0,02	Brescianstahl aus der Paal.
11	...	...	0,19	Rohstahl von Murau.
12	0,002	0,062	0,39	Oberhundem bei Lohe.
13	0,008	0,163	0,27	Lohe bei Siegen, ganz aus Stahlberger Spatheisenstein erzeugt.
14	0,011	0,144	0,40	Gewöhnlicher Stahl von Lohe.
15	0,006	0,077	0,36	Stahl aus Salchendorfer sehr manganhaltigem Brauneisenstein.

Hinsichtlich des Stahls bemerkt Stengel, dass Nr. 10, der Brescianstahl, alle anderen Arten Stahl der Tabelle übertrifft, mit Ausnahme von Nr. 9, und lenkt die Aufmerksamkeit darauf, dass diese Vorzüglichkeit entweder mit der gänzlichen Abwesenheit von Kupfer zusammenhänge, oder mit der Gegenwart desselben in nur äusserst geringen Mengen; oder umgekehrt, dass alle geringeren Sorten Stahl, welche in der Tabelle aufgeführt sind, eine verhältnissmässig grosse Menge Kupfer enthalten. Es könne die Güte nicht ihren Grund in dem geringeren Schwefelgehalte haben, denn gerade der Brescianstahl enthalte mehr Schwefel als irgend eine der anderen aufgeführten Stahlsorten. — Die Gegenwart von Kupfer in merklichen Mengen sowohl im Eisen als im Stahl wird durch das rauhe und schwarze Ansehen der Oberfläche des Metalls angezeigt, sobald dasselbe zur Rothglut erhitzt und in Wasser abgeschreckt wird. Nr. 9 ist besonders gut zur Sensenfabrikation. Die Hauptschlüsse, zu denen Stengel durch seine Untersuchungen gelangt, sind folgende:

1. Alle Arten Schmiedeisen und Stahl, welche frei von Kupfer sind, erhalten, wenn sie rothglühend gemacht und in Wasser abgelöscht werden, eine silberweisse Oberfläche an den Kanten, während diejenigen mit 0,27 bis 0,4 Proc. Kupfer, auf dieselbe Weise behandelt, eine schwarze und

rauhe Oberfläche zeigen; so gab Nr. 5, welches infolge seines Schwefel- und Siliciumgehaltes sehr rothbrüchig war, aber kein Kupfer enthielt, nach dem Ablöschen bei Gelbrothglut eine silberweisse Oberfläche an den Kanten, obschon es voll von Rissen war.

2. Die Gegenwart von 0,116 Proc. Schwefel und 0,192 Proc. Silicium, ohne Kupfer, macht Eisen und Stahl rothbrüchig und unbrauchbar.

3. Die Gegenwart von 0,015 Proc. Schwefel und 0,44 Proc. Kupfer bewirkt beginnenden Rothbruch.

4. Eine beträchtlich geringere Menge Schwefel als Kupfer ist nöthig, um entschiedenen Rothbruch im Eisen zu veranlassen. Das Vorhandensein von 0,1 Proc. Schwefel ist vielleicht nachtheiliger für die Festigkeit des Eisens, als die von 3/4 Proc. und mehr Kupfer.

Phosphor.

Choubley fand, dass der Einfluss von Kupfer auf kohlenstoffhaltiges Eisen nicht durch Gegenwart von Phosphor geändert werde, und ebensowenig das umgekehrte stattfinde.

Eine im grossen hergestellte Mischung von Eisen und Kupfer mit 0,35 bis 0,55 Proc. Kupfer und 0,15 bis 0,20 Proc. Phosphor zeigte bei der folgenden Zusammensetzung

Kohlenstoff	Mangan	Silicium	Phosphor	Schwefel	Kupfer
0,510	0,450	0,10 bis 0,15	0,192	0,068	0,360
0,600	0,539		0,240	0,045	0,370
0,492	0,360		0,150	0,073	0,420
0,580	0,393		0,174	0,054	0,440
0,540	0,427		0,192	0,070	0,480

keine Spur von Rothbruch und alle Proben liessen sich gleich gut walzen.

Eisenhaltige Kupferlegirungen.

In Kupferlegirungen mit Zink und Zinn ist ein geringer Eisengehalt vortheilhaft für die Festigkeit.

Keir-Metall mit 100 Gew.-Thln. Kupfer, 75 Gew.-Thln. Zink und 10 Gew.-Thln. Eisen, Aich-Metall mit 60 Gew.-Thln. Kupfer, 38,2 Gew.-Thln. Zink und 1,8 Gew.-Thln. Eisen, Sterro-Metall mit 60 Gew.-Thln. Kupfer, 34 bis 44 Gew.-Thln. Zink, 2 bis 4 Gew.-Thln. Eisen und 1 bis 2 Gew.-Thln. Zinn, Weisses Messing (nicht rostendes Gusseisen) mit

80 Proc. Zink, 10 Proc. Kupfer, 10 Proc. Eisen, Talmigold mit 86,4 Proc. Kupfer, 12,2 Proc. Zink, 1,1 Proc. Zinn und 0,3 Proc. Eisen haben alle grössere Festigkeit als die gleichen Legirungen beim Fehlen von Eisen[1]).

Kleingefüge des kupferhaltigen Eisens.

Wenn mikroskopische Schliffe von kupferhaltigem Eisen, welches frei von Schwefel ist, hergestellt und diese weder geätzt noch angelassen werden, so gelingt es selbst bei einem Kupfergehalte von weniger als 1 Proc. fast stets, kleine, kupferfarbige Theile durch das Mikroskop zu entdecken; ein Beweis, dass eine eigentliche Legirung zwischen Kupfer und kohlenstoffhaltigem Eisen in diesen Fällen nicht besteht.

Selbst geringe Mengen Schwefel lassen dagegen die Erscheinung verschwinden; ein Beweis, dass Schwefel sich in erster Linie mit dem Kupfer, wahrscheinlich so lange als die Mengenverhältnisse es gestatten, zu Halbschwefelkupfer, (Cu_2S), verbindet.

Auf dem polirten Schliffe auftretende matte, dunkle Flecke deuten auf das Vorhandensein der angegebenen Schwefelverbindung.

---

[1]) Vergl. I, S. 205.

VIERZEHNTER ABSCHNITT.

EINFLUSS VON BLEI UND WISMUTH

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Blei.

Rinmann erhielt, als er eine Mischung von Mennige und Eisenoxyd mit schwarzem Fluss reducirte, Blei, von welchem er annahm, dass es eisenhaltig sei; es war härter als gewöhnliches Blei. Er schloss hieraus, dass zwar Blei etwas Eisen auflösen könne, nicht aber Eisen Blei aufnehme. Es gelang ihm nicht, eine Legirung dieser Metalle durch unmittelbare Erhitzung beider im metallischen Zustande zu erzielen [1]), noch gelang dies Karsten. Die erfolgende metallische Masse besteht jedesmal aus zwei Lagen, einer oberen von Eisen und einer unteren von Blei. Dagegen erhielt Karsten, als er Glätte mit einem Ueberschuss an reinem Schmiedeisen [2]) bei sehr hoher Temperatur reducirte, einen Bleiregulus, eine schwarze, bleihaltige Eisenschlacke und einen vollkommen geflossenen, vom Bleikönige rings umschlossenen Eisenkönig, in welchem er als Mittel mehrerer Analysen 2,06 Proc. Blei und 97,94 Proc. Eisen fand. Der Eisenkönig verhielt sich durchaus nicht wie reines Schmiedeisen, sondern hatte ein grobes, blätteriges Gefüge; er liess sich zwar ausplatten, bekam aber bald Kantenbrüche und war spröde, ohne im geringsten hart zu sein. Dagegen nimmt das Roheisen, d. h. kohlenreiches Eisen, bei der Reduction der Glätte kein Blei in sich auf [3]).

Sonnenschein veröffentlichte folgendes über eine Legirung von Eisen und Blei aus einem Hochofen der Marienhütte in Oberschlesien, auf welchem bleihaltige Brauneisensteine verschmolzen wurden. Nach einer fünfjährigen Hüttenreise hatte sich Blei unter dem Herde Bahnen gefressen, etwa 15 cm unterhalb des Stichloches; bei jedem Abstich floss Blei mit dem Roheisen aus. Infolge dessen machte man absichtlich eine kleine Höhlung unter dem Stichloche, in welcher sich das Blei sammeln konnte und welche mehrere Male im Verlaufe von vierundzwanzig Stunden geleert wurde. Nach achtzehn Monaten hatte man an 27 000 kg Blei erhalten [4]). Nachdem der Ofen sieben Jahre ununterbrochen im

---

[1]) Geschichte des Eisens, 1, S. 508. — [2]) Zu jedem von fünf Versuchen wurden 100 Thle. Schmiedeisen und 300 Thle. Glätte angewendet. — [3]) Eisenhüttenkunde 1, S. 506. — [4]) Die Gewinnung von Blei ist nichts seltenes bei Eisenhochöfen. Häufig frisst es sich durch den Bodenstein und wird regelmässig aus der unter diesem befindlichen Sandschicht abgezapft, oder es fliesst mit dem letzten Roheisen aus dem Ofen und erstarrt am Boden der zuletzt gefüllten Masselformen.

Gange gewesen war, wurde er ausgeblasen. Beim Ausbrechen fand man nicht nur viel Blei in der Sau, sondern auch verschiedene Anhäufungen von Krystallen, von denen einige irrthümlich wegen ihres Ansehens für Stickstoffcyantitan gehalten wurden. Diese Krystalle waren Würfel, die hier und da treppenförmig über einander gelagert waren; aber es fanden sich auch Gruppen nadelförmiger, federartiger Krystalle, welche die folgenden Merkmale zeigten: Ihre Farbe war grösstentheils messinggelb, aber an einzelnen Stellen von eigenthümlich glitzerndem Blau. Sie waren weich, etwas härter als Blei, liessen sich leicht schmieden, ihre Oberfläche hatte den Glanz des Bleies; das specifische Gewicht war = 10,560; sie wurden stark vom Magneten angezogen. Aus mehreren Analysen ergab sich die Zusammensetzung der Krystalle wie folgt:

Blei = 88,76 Proc., berechnet 88,08 Proc.
Eisen = 11,14 „ „ 11,92 „

entsprechend der Formel 2 Pb + Fe. Sonnenschein vermuthet, dass diese interessante Legirung sich durch lange andauernde Einwirkung gasförmigen Bleies auf metallisches Eisen gebildet habe. Die bereits erwähnten rothen krystallinischen Gruppen waren zum Theil von Mennige umgeben; die Krystalle waren Würfel oder Ableitungen davon; sie hatten einen glasigen Glanz. Es zeigte sich, dass sie reines Blei waren, welches oberflächlich mit einer ausserordentlich dünnen Lage rothen Oxydes überzogen war [1]).

Die eisernen durchlöcherten Löffel, welche beim Pattinson'schen Entsilberungsprocess gebraucht werden, zeigen sich im Verlaufe der Zeit vollständig von Blei durchdrungen.

Biewend in Clausthal hat eine Legirung beschrieben, welche durch Erhitzung einer bleireichen Schlacke mit Eisen in einem mit Kohle gefütterten Tiegel erfolgte. Der grösste Theil des Bleies war verflüchtigt. Die Legirung zeigte sich gut geschmolzen, war hart und brüchig und liess sich nur schwach unter dem Hammer ausplatten, ohne zu reissen; der Bruch war kleinkörnig-blätterig, die Farbe zwischen stahlgrau und zinnweiss. Die Masse bestand aus:

Eisen = 96,76 Proc.
Blei = 3,24 „ [2]).

Percy hat Karsten's Versuch, die Reduction von Glätte mit Eisen, wiederholt, ohne dass es ihm glückte, die Ergebnisse desselben bestätigt zu finden. Es wurden sowohl schmiedeiserne als thönerne Tiegel angewendet; die letzteren wurden sofort zerfressen und vom erzeugten Eisenoxyd, wenn nicht schon vorher von der Glätte selbst, durchbohrt. Es wurde auch vergeblich versucht, eine Legirung herzustellen, welche der von Sonnenschein beschriebenen ähnlich wäre, und es gelang überhaupt nicht, eine entschiedene Legirung von Eisen und Blei zu erzielen.

---

[1]) Chem. Gaz. 14, S. 434, 1856. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 23, S. 252.

Das Durchsickern von Blei durch eiserne Kessel, in denen es längere Zeit geschmolzen gehalten wird, scheint hiernach lediglich einen mechanischen Grund zu haben: Das sehr dünnflüssige Blei zieht sich zwischen den bei hoher Temperatur gelockerten Eisenkrystallen capillarisch hindurch.

Mehrfache Legirungen von Kupfer mit Blei, Zinn und Eisen oder mit Blei, Zink, Zinn und Eisen werden für Maschinentheile verwendet. Bischof[1]) giebt folgende Verhältnisse an:

	Kupfer Proc.	Zink Proc.	Zinn Proc.	Blei Proc.	Eisen Proc.
Zapfenlagermetall nach Blauel	81,17	—	15,2	14,6	0,9
Axenlager für Locomotiven	73,5	9,5	9,5	7,5	0,5
Stephenson's Kolbenringe für Locomotiven . . .	84	8,3	2,9	4,3	0,4
Zapfenlager nach Stolba .	7,4	20,9	4,7	1,5	0,5

Eine früher von vielen für tellurisches gediegenes Eisen angesehene, zu Gross-Kamsdorf in Thüringen gefundene Masse enthielt 92,5 Proc. Eisen, 6 Proc. Blei, 1,5 Proc. Kupfer[2]).

Verbleietes Eisenblech wird durch Einführung des Eisens in geschmolzenes Blei hergestellt. Meist werden hierbei Legirungen von Blei und Zinn im Verhältniss von 3:1, oder von Blei, Zink und Zinn im Verhältniss von 23:7:70 angewendet. Das Blei haftet mehr infolge des Zusatzes von Zinn fest am Blei, als dass sich Legirungen zwischen Blei und Eisen bilden.

Wismuth.

Wismuth verhält sich ebenso wie Blei zu Eisen. Nach Karsten nimmt das Eisen etwas Wismuth auf. Er stellte einen Frischversuch mit einem Zusatz von Wismuth an, wobei sich ergab, dass ein Procent durchaus keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des Eisens äusserte, obwohl der Gang des Frischprocesses etwas roh gewesen war. Eine Analyse ergab den Gehalt des gefrischten Eisens zu 0,081 Proc.[3]).

Nach einem Versuche von Hassenfratz[4]) liess sich mit Wismuth behandeltes Eisen zwar gut schmieden, verhielt sich aber doch etwas rothbrüchig und schien besonders durch Ablöschen in Wasser sehr brüchig zu werden[5]).

[1]) Das Kupfer und seine Legirungen, Berlin 1865, S. 223. — [2]) Vergl. Eisen und Nickel. — [3]) Eisenhüttenkunde 1, S. 522. — [4]) Hassenfratz 1, c. III, 162. — [5]) 1, S. 226.

Billings[1]) fand, dass 0,5 Proc. Wismuth, zu geschmolzenem Flusseisen gefügt, nur in Spuren im festen Eisen zurückblieb, aber genügte, um dasselbe rothbrüchig zu machen. Das Product enthielt 0,08 Proc. Kohlenstoff.

Heisses Eisen absorbirt Wismuthdampf, welchen es bei der Erhitzung im luftleeren Raume wieder ausstösst.

Nach Erfahrungen von Lundström[2]) scheidet sich in den Erzen enthaltenes Wismuth im Hochofen als Metall oder als basisches Wismuthsilikat im Gestell aus, aber auch der zinkische Ofenbruch unter der Gicht enthält über 14 Proc. metallisches Wismuth; trotzdem bleibt das Roheisen frei von Wismuth.

---

[1]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, II, p. 297. — [2]) Stahl und Eisen 1891, S. 167.

FÜNFZEHNTER ABSCHNITT.

EINFLUSS VON NICKEL UND KOBALT

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Es ist erklärlich, dass sich zwei Metalle, welche dem Eisen chemisch und physikalisch so nahe stehen, wie Nickel und Kobalt, in allen Verhältnissen mit demselben vereinigen lassen und seine Eigenschaften in dem Maasse ändern, in welchem sie sich selbst vom Eisen unterscheiden [1]).

Nickel.

Eigenschaften des Nickels. Nickel ist von den drei Metallen Eisen, Kobalt und Nickel am leichtesten schmelzbar; es wird auch am leichtesten reducirt. Das verarbeitete Nickel ist bei gleicher Behandlung wie Eisen fester als letzteres. Sein specif. Gewicht ist unter den drei Metallen am höchsten = 8,9 [2]). Es wird vom Magneten angezogen und ist selbst magnetisch, verliert aber seinen Magnetismus bei 350° C. Es nimmt, wie Eisen, Kohlenstoff und Silicium auf [3]), aber die Menge des Kohlenstoffs ist grösser als beim Eisen. Gard stellte Nickel mit 9 bis 9,5 Proc. Kohlenstoff und 6 bis 6,2 Proc. Silicium dar. Dieses Product war nicht magnetisch und hatte das specif. Gewicht = 7,73. Das stark gekohlte Nickel (Rohnickel) hat ein strahliges Gefüge [4]). Kohlenstoffhaltiges Nickel schmilzt um so leichter, je höher der Kohlenstoffgehalt steigt. Der Kohlenstoffgehalt kommt theils als Grafit, theils als amorphe Kohle vor.

Künzel fand in langsam erkaltetem Nickel 0,98 Proc. Grafit und 0,29 Proc. amorphen Kohlenstoff, in schnell erkaltetem 0,78 Proc. Grafit und 0,61 Proc. amorphen Kohlenstoff.

Nickel ist schmied- und schweissbar. Beide Eigenschaften nehmen mit der Abnahme an Kohlenstoff zu.

Nickel lässt sich sowohl mit Eisen, wie mit Kobalt zusammenschweissen [5]).

Phosphor vereinigt sich leicht mit Nickel; ein geringer Gehalt davon (1/2 Proc. [6]) macht das Nickel leichter schmelzbar.

---

1) Vergl. S. 7 u. f. — 2) Die Angaben schwanken zwischen 8,3 u. 9,0. — 3) Jahresber. f. Chem. 1877, S. 267. — 4) Michaelis, Ausführl. Lehrb. der anorgan. Chemie, 1889, IV. Abthl., 2. Hälfte, S. 1028. — 5) Vergl. S. 9. — 6) Künzel, vergl. Michaelis, S. 1028.



Phosphor und Nickel verbinden sich bei Glühhitze zu P_2Ni_5 oder bei Anwendung von Phosphordampf zu P_2Ni_3; auf nassem Wege erhält man P_2Ni_4 [1]).

Nickel kommt mit Schwefel als NiS und NiS_2 und mit Arsen als NiAs und (Ni, Co, Fe)As_2 vor, verbindet sich aber auch mit beiden Stoffen in geringen unbestimmten Mengen.

Nickel und Eisen. Faraday und Stodart schmolzen Eisen und Nickel in verschiedenen Verhältnissen zusammen und fanden, dass sie sich gut legirten [2]).

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Hufnägel wurden mit 3 Proc. reinen Nickels geschmolzen. Die Legirung war so schmiedbar und gut unter dem Hammer zu bearbeiten, wie reines Eisen. Wurde sie polirt, so zeigte sie sich weisser als Eisen. Das specifische Gewicht war 7,804 und das einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 3 Proc. Nickel = 7,750.

2. Hufnägel wurden mit 10 Proc. Nickel geschmolzen. Die Metalle hatten sich vollständig verbunden, aber die Legirung war wenig schmiedbar und mehr zum Rissigwerden unter dem Hammer geneigt. Polirt spielte sie ins Gelbe. Das specifische Gewicht war = 7,889, während Stahl mit 10 Proc. Nickel legirt = 7,684 ergab. Diese Legirungen rosteten weniger schnell, als reines Eisen, aber es fand sich, dass Nickel im Eisen nicht derart das Rosten verhinderte, wie man früher allgemein annahm, ja in der Stahllegirung mit 10 Proc. Nickel wurde durch letzteres das Rosten sehr bedeutend beschleunigt, anstatt verzögert zu werden.

Berthier giebt an, dass Eisen und Nickel sich sehr leicht in allen Verhältnissen legiren, und dass die Legirungen dieselben Eigenschaften wie reines Eisen haben, nur seien sie weisser. Er beschreibt eine Legirung mit einem Nickelgehalte von 8,3 Proc., also der Formel $Fe_{12}Ni$ entsprechend, welche er darstellte durch Reduction einer Mischung der Oxyde von Eisen und Nickel in einem mit Kohle gefütterten Tiegel; sie war halbschmiedbar, sehr fest, feinkörnig, aber etwas schuppig im Bruche. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Eisens in dem Meteoriten von Bogatá [3]).

Die folgenden Versuche über Legirungen des Eisens und Nickels sind in Percy's Laboratorium von Richardson angestellt worden. Das dabei benutzte Nickel war von dem Grade der Reinheit, bei welchem es früher in der Praxis als reines Nickel bezeichnet wurde. Das Eisen befand sich im Zustande feinen Drahtes. Die Schmelzung wurde unter Spiegelglas in Thontiegeln vollführt. Die Metalle schienen sich vollständig zu legiren.

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, 1888/89, 2, S. 581. — [2]) Quarterly Journ. a. c. p. 324. — [3]) Traité 2, p. 216.



1. **Mit 1 Proc. Nickel.** Angewandte Mengen: 495 Gew.-Thle. Eisen, 5 Gew.-Thle. Nickel. Das Product war ein gut geschmolzener König von 490 Gew.-Thln. Gewicht, so dass also der Verlust 10 Gew.-Thle. betrug. Seine Oberfläche war theilweise mit einer schwarzen Haut bekleidet. Nachdem er zur Hälfte mit einem Hartmeissel durchgehauen war, brach er vollständig auseinander. Der Bruch erschien in allen Beziehungen einem reinen Eisenkönig nach der Schmelzung ähnlich.

2. **Mit 5 Proc. Nickel.** Angewandte Mengen: 285 Gew.-Thle. Eisen, 15 Gew.-Thle. Nickel; der Verlust betrug 10 Gew.-Thle. Die Legirung schien vollständig gelungen zu sein. Die Oberfläche des Königs war zum grössten Theil mit schwarzem Glühspan dünn überzogen. Er war spröder als der des ersten Versuches. Der Bruch war glänzend und feinkörnig, hatte aber nicht die bläulichgraue Färbung des Eisens.

3. **Mit 20 Proc. Nickel.** Angewandte Mengen: 240 Gew.-Thle. Eisen und 60 Gew.-Thle. Nickel. Der Verlust betrug 20 Gew.-Thle. Die Oberfläche des Königs war glatt und überall frei von Glühspan. Die Legirung zeigte sich spröde und zerbrach beim Anhauen mit dem Hartmeissel mit einem ausserordentlich unregelmässigen Bruche, dessen Ansehen schwer zu beschreiben ist: er war etwa faserig-säulenförmig abgesondert zu nennen; unter der Lupe erschien er sowohl in der Richtung der faserigen Bündel als rechtwinkelig dagegen äusserst feinkörnig. Der Glanz war matt. Die Farbe der frisch abgeschabten Oberfläche des Königs war bläulichweiss, unbearbeitet zeigte sie einen Stich ins Gelbe. Das specifische Gewicht war = 7,917.

4. **Mit 50 Proc. Nickel.** Angewandte Mengen: 200 Gew.-Thle. Eisen, 200 Gew.-Thle. Nickel. Der Verlust betrug 20 Gew.-Thle. Das äussere Ansehen des Königs glich dem des dritten Versuches; er war glatt, frei von Glühspan, matt, hatte eine nur durch oberflächliches Anlaufen gelb gefärbte Aussenfläche; denn, wenn sie abgeschabt wurde, trat eine bläulichweisse Farbe hervor. Die Legirung liess sich unter dem Hammer merklich ausplatten, war aber dessen ungeachtet spröde. Der Bruch, der auf die gewöhnliche Weise erhalten wurde, war dem aller vorher beschriebenen Könige unähnlich; er war eben, gleichförmig und feinkörnig, sehr ähnlich dem des Gussstahls; beobachtete man ihn aber unter wechselnden Richtungen des auffallenden Lichtes, so schien er aus einer Anhäufung schimmernder Punkte zu bestehen, wie dies bei ebenso feinkörnigem Gussstahl wohl nicht vorkommt. Das specifische Gewicht war = 8,200.

Alle diese Legirungen zogen die Magnetnadel stark an, und die beiden letzteren zeigten sich einer hohen Politur fähig, obwohl sie die Feile verschmierten.

Es wurden Stücke dieser beiden Legirungen gefeilt und polirt, dann mehrere Tage in Berührung mit sehr verdünnter Schwefelsäure liegen gelassen, es zeigte sich aber keine Damascirung.

Longmaid hat ein Patent auf die Darstellung von Legirungen aus Eisen und Nickel genommen, wobei letzteres nicht mehr als 0,0122 Proc. betragen sollte. Das Nickel wird während des Fein- oder Puddelprocesses zugefügt. Das so erzeugte Eisen soll bedeutend an Qualität verbessert sein[1]).

Liebig prüfte Legirungen von Nickel mit Eisen, welche von Wolf zu Schweinfurt angefertigt worden waren. Nickelstahl hatte das Aussehen und die Eigenschaften des echten Damascener Stahls. Nickelschmiedeisen zeigte, auf gewöhnliche Weise vorbereitet, gleichfalls eine prachtvolle Damascirung[2]).

Fairbairn berichtete über die Ergebnisse von Versuchen, angestellt, um die absolute Festigkeit einiger Legirungen von Nickel und Eisen, welche dem Meteoreisen in der Zusammensetzung glichen, zu bestimmen[3]). Für die erste Reihe derselben war das angewandte Nickel aus einem Nickelerze auf trockenem Wege, der übrigens wegen mangelnder Ausführlichkeit unverständlich bleibt, dargestellt worden.

Roheisen Nr. 3 von Blaenavon, nicht Schmiedeisen, wurde als zweites Material zur Herstellung der Legirungen gebraucht. Da über die Reinheit des Nickels nichts angegeben ist, so haben diese Versuche so gut wie gar keinen Werth.

Zu einer zweiten Reihe von Versuchen wurde, laut Angabe, vollständig reines Nickel und Roheisen derselben Art wie vorher angewendet. Die Festigkeit des Roheisens wurde durch Zusatz von $2^1/_2$ Proc. Nickel merklich vermindert. Wurde nämlich die Festigkeit jenes zu 100 gesetzt, so zeigte das Mittel von sechs Versuchen für die Legirung nur 83. Hiernach musste das Nickel die Fähigkeit des Roheisens, dem Zerreissen und dem Stoss zu widerstehen, wesentlich beeinträchtigen.

Die kritischen Temperaturen[4]) einer Legirung von Nickel und Eisen sind von Osmond, Hopkinson und Le Chatelier[5]) untersucht worden. Die letzteren fanden bei einer Legirung mit 25 Proc. Nickel den kritischen Punkt bei der Abkühlung unter 0, bei der Erhitzung nahe 600°. Hopkinson fand ferner[6]), dass eine solche Legirung bei 500° den Magnetismus ganz verliert, ihn weder bei langsamer noch bei schneller Abkühlung wiedergewinnt, bis 0° unterschritten wird.

Im magnetisirbaren Zustande ist der elektrische Widerstand kleiner als im nicht magnetisirbaren. Im ersten Zustande ist das Metall hart, hat 135 bis 138 kg Festigkeit und 8,33 bis 6,70 Proc. Dehnung, im nicht magnetisirbaren dagegen ist es weich, hat nur 77 bis 79 kg Festigkeit, aber 33,3 bis 30 Proc. Dehnung.

Die Magnetisirbarkeit des reinen Eisens und des reinen Nickels nimmt in den Legirungen ab und erreicht bei einer Legirung von geringerem Nickelgehalt als der Hälfte ein Minimum.

---

[1]) A. D. 1861, Nr. 1863. — [2]) Ann. d. Pharm. 2, S. 237, 1832. — [3]) Proceedings of the Manchester Philosophical Society, March 9., 1858. — [4]) Vergl. S. 9 und 69. — [5]) Iron and Steel 1890, I, S. 56. — [6]) Ebend. S. 354.



Eisenhaltige Nickellegirungen. Neusilbersorten, welche im wesentlichen aus Legirungen des Kupfers, Zinks und Nickels bestehen, enthalten häufig Eisen, dessen Gehalt indessen selten über 3,4 Proc. steigen dürfte [1]). Eine Neusilber ähnliche Legirung soll durch das Zusammenschmelzen von 2 Theilen Kupfer, $^1/_4$ Theil Zink, 1 Theil Nickel und 1 Theil Eisen (also 23,5 Proc.) erzielt werden, doch bezweifelt dies Bischof [2]), da das viele Eisen die Legirung äusserst strengflüssig und spröde machen, sich auch wahrscheinlich überhaupt nicht mit dem Neusilber legiren werde.

Nickel und kohlenstoffhaltiges Eisen. Nickel geht bei Verschmelzung nickelhaltiger Erze in das Roheisen und aus diesem in das Stabeisen in geringen Mengen über. Aeusserst geringe Mengen fand Streng im Roheisen von Königshütte am Harz. Rubach fand 1,53 Proc. Nickel, Mrazek 0,021 Proc. Nickel in verschiedenen Sorten Schmiedeisen [3]).

Im schmiedbaren Handelseisen kommt Nickel selten in nennenswerthen Mengen vor. Howe [4]) giebt an, dass er in einer Probe 0,35 Proc. neben 0,11 Proc. Kobalt und 0,31 Proc. Kupfer fand, dass diese Probe gut schweissbar war, und meint mit Holley, dass der Nickelgehalt in dieser Beziehung dem Kupfer entgegen gewirkt haben werde.

Nickel ist indessen an sich spröder in der Rothglut als Eisen, macht es daher rothbrüchig.

Billings [5]) fand eine Legirung mit 0,66 Proc. Nickel und 0,72 Proc. Kohlenstoff und eine andere von 0,732 Proc. Nickel, aber nur 0,07 Proc. Kohlenstoff rothbrüchig, letztere aber stärker, noch mehr eine mit 6 Proc. Nickel und ganz wenig Kohlenstoff.

Beim Schweissen von Eisen und Nickel fand Fleitmann, der Erfinder des Schweissverfahrens für beide Metalle, dass das sehr feste Haften des Nickels am Eisen einer Wanderung der Atome von Eisen in das Nickel zuzuschreiben sei. Er fand in Nickelschnitzeln bis 5,31 Proc. Eisen, obwohl das Nickel ursprünglich nur 0,9 Proc. Eisen als Verunreinigung enthalten hatte.

Dass wirklich ein allmähliches Eindringen von Eisendämpfen in Nickel stattfindet, beweist die Analyse, welche einen beständig abnehmenden Eisengehalt von mit Eisen zusammen geglühten Nickelplatten nach dem Inneren zu zeigte. So war der Eisengehalt des Nickels in sechs der Reihe nach erfolgten Ablösungen: 5,31, 3,99, 2,44, 1,53, 1,00, 0,89 Proc. Die Eisenplatten hatten dagegen kein Nickel aufgenommen.

Kollmann [6]) hatte versucht, Flusseisen und Nickelstäbe nach der schwachen Erhitzung in einem die Oxydation abhaltenden Rohre zu schweissen. Das misslang, das Packet fiel auseinander; nachdem es aber

[1]) Bischof, Das Kupfer und seine Legirungen 1865, S. 273. — [2]) Loco cit. — [3]) Kerl, Handb. 3, S. 58. — [4]) Engineering and Mining Journal 1887, 2, p. 297. — [5]) Am genannten Orte. — [6]) Stahl und Eisen 1881, 2, S. 72.

in volle Schweisshitze des Eisens gebracht war, gelang die Schweissung sehr gut. Im allgemeinen fand Kollmann, dass sich Flusseisen und Nickel in Kälte und Wärme ganz ähnlich verhielten, und man darf daher auch voraussetzen, dass Legirungen beider sich nicht viel anders verhalten.

Ledebur[1]) schreibt die ungünstigen Ergebnisse vorgenannter und ähnlicher Versuche — 2 Proc. Nickelzusatz im Geschützrohrmetall 1856 in England, 1860 in Belgien hatten keinen Erfolg — dem unreinen Nickel zu und glaubt, dass die neueren Versuche Riley's[2]) deshalb günstigere Aussichten hätten, weil man jetzt ganz reines Nickel darstellen könne. Riley nämlich schmolz Eisen mit Nickel in verschiedenen Verhältnissen zusammen und bekam Legirungen, welche bei schwankendem Mangan- (0,23 bis 0,85 Proc.) und Kohlenstoffgehalte (0,23 bis 0,90 Proc.) einen steigenden Nickelgehalt von 1 bis 49,4 Proc. enthielten. Das Metall war ruhig in der Form, dünnflüssiger als das entsprechende nickelfreie Eisen, gleichförmig. Die Blöcke waren glatt und sauber und zeigten erst bei grösserem Nickelgehalte etwas mehr Schwindung (Lunkern) als gewöhnliches Flusseisen.

Rothbruch zeigte sich im Gegensatze zu früheren Beobachtungen im allgemeinen nicht, er fing erst bei 25 Proc. Nickel etwas an. Ebenso sollte im Widerspruch gegen einzelne frühere Beobachtungen der Nickelgehalt das Rosten verzögern.

Eisen mit 1 Proc. Nickel war gut schweissbar. Die Schweissbarkeit nahm aber mit zunehmendem Nickelgehalte ab. Die Härte nahm erheblich zu. Die Härtungsfähigkeit schien bei Stahl bis zu einem Nickelgehalte von 10 Proc. nicht vermindert zu werden.

Die Elasticitätsgrenze gewalzter und geglühter Stäbe betrug bis zu 7 Proc. Nickel 44 bis 47,75 kg, die Festigkeit 63,9 bis 86,7 kg auf 1 qmm, die Dehnung 9 bis 25 Proc., die Querschnittsverminderung 12 bis 45 Proc.

Obwohl dies sehr günstige Ergebnisse sind, so sind doch die Kosten erheblich höher als die guten Handelseisens, nach Ledebur's Berechnungen z. B. für 1 Proc. Nickel im Baueisen 40 Proc. mehr, und ausserdem darf niemals vergessen werden, dass absichtlich hergestellte Versuchsstücke stets mit besonders grosser Sorgfalt angefertigt und behandelt werden.

Wird in der gewöhnlichen Praxis ein Metall von den Eigenschaften des Nickels verlangt, so scheint es besser zu sein, Nickel selbst anzuwenden und es mit Eisen zu verbinden, wozu die galvanische Fällung bei schwachen Lagen, die Schweissung bei starken Schichten geeignete Mittel abgeben.

Ganz anders verhält sich die Frage gegenüber Gegenständen, auf

---

[1]) Ebend. 1889, Octoberh., S. 861. — [2]) Transact. of the Iron and Steel Inst. 1889, I, p. 45.



deren Widerstandsfähigkeit es mehr ankommt als auf ihren Preis, z. B. Panzerplatten oder Kanonen.

Aus diesem Grunde verdienen die Riley'schen Ergebnisse alle Aufmerksamkeit. Sie gestatten zum Theil einen Vergleich mit nickelfreien Eisenarten.

Eine Probe enthielt z. B.:

Nickel	. . . .	4,70 Proc.
Kohlenstoff	. . .	0,22 „
Mangan	. . . .	0,23 „

Die Elasticitätsgrenze eines gewalzten und geglühten Stabes, welche bei einem gleichen Eisen ohne Nickel bei 25,19 kg gelegen haben würde, lag jetzt bei 28; die Bruchfestigkeit bei 40,6, während sie ohne Nickel bei 47,24 gelegen haben würde; Verlängerung und Querschnittsverminderung hatten sich nicht wesentlich geändert, da sie im nickelhaltigen Material 23 und 48 Proc. betrugen.

Die folgende Tabelle giebt die Festigkeitszahlen für gewalzte und geglühte Stäbe der vorgenannten Zusammensetzung. Die Versuche erstreckten sich zum Theil auf gegossene, gegossen und geglühte, gewalzte, gewalzte und geglühte Stäbe und bewiesen, dass das Glühen nach dem Walzen einen sehr günstigen Einfluss auf die Querschnittsverminderung ausübe, welche z. B. bei 1 Proc. Nickel von 24 auf 45 Proc. wuchs.

Zusammensetzung von Nickel in Procenten	Kohlenstoff	Mangan	Elasticitätsgrenze kg auf 1 qmm	Zerreissfestigkeit	Verlängerung auf 102 mm in Procenten	Querschnittsverminderung
1,0	0,42	0,58	47,40	86,67	18,7	45,0
3,0	0,35	0,57	44,09	76,37	20,3	42,0
3,0	0,60	0,26	47,75	67,55	9,0	12,0
4,7	0,22	0,23	44,09	63,93	25,0	44,8
5,0	0,30	0,30	44,09	67,08	17,5	18,5 [1])
5,0	0,50	0,34	51,17	73,69	14,0	17,0
25,0	0,27	0,85	20,07	72,12	30,0	28,6 [2])
25,0	0,82	0,52	23,77	66,29	45,3	43,6
49,4	0,35	0,57	33,06	58,26	20,0	29,0

Nickeleisenlegirungen lassen sich ohne Schwierigkeit schmieden und walzen bei Hitzegraden, welche für ein nickelfreies gleichkohlenstoff-

[1]) Die Ergebnisse sind durch ein in den Durchschnitt eingeschlossenes schlechtes Versuchsstück sehr niedrig. — [2]) Nach Ledebur (Stahl u. Eisen 1889, S. 859) eine unwahrscheinlich hohe Dehnung für den hohen Kohlenstoffgehalt.

haltiges Eisen geeignet sind, bis herauf zu 25 Proc. Nickel. Erst dann muss besondere Vorsicht angewandt werden.

Bis zu 5 Proc. Nickelgehalt ist die Legirung leicht zu drehen und zu hobeln, dann wird die Bearbeitung auf Werkzeugmaschinen etwas schwieriger; ebenso ist bei den nickelärmeren Legirungen das Lochen leicht.

Ein Procent Nickelgehalt verringert noch nicht die Schweissbarkeit, aber darüber hinaus sinkt diese Eigenschaft.

Die Härte wächst [1]) mit dem Nickelgehalte bis zu 20 Proc., dann wird die Legirung weicher mit zunehmendem Nickelgehalt, jedoch nehmen alle Eisennickellegirungen mit mehr als 25 Proc. Nickel hohe Politur an und sind daher widerstandsfähig gegen die Einwirkung feuchter Luft.

Die Ergebnisse Riley's haben sich im wesentlichen in der Praxis bestätigt, und man stellt gegenwärtig hochwerthiges Kriegsmaterial aus Eisennickellegirungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt dar.

Panzerplatten. Panzerplatten giebt Nickel eine sehr grosse Widerstandsfähigkeit. Bei einem Vergleich von drei Panzerplatten, deren eine in der gewöhnlichen Art aus Flussstahl und Schweissschmiedeisen als Verbundplatte, deren zweite aus Flusseisen mit 0,33 Proc. Kohlenstoff und deren dritte aus einer Eisennickellegirung mit 4 Proc. Nickel hergestellt war, zeigte die erste beim ersten Schusse viel abspringende Stücke, während das Geschoss durchging; die zweite hielt das Geschoss mit 35,5 mm Tiefe fest (die Stärke aller Platten war 267 mm), während bei der Nickelplatte das ebenfalls eindringende Geschoss selbst zerbrach. Bei einer zweiten Probe zeigte sich, dass zwar die Nickelplatten ein tieferes Eindringen der Geschosse gestatteten, aber keine Risse bekamen. Uebrigens war die Ueberlegenheit gegenüber der ganz flusseisernen Platte nicht sehr erheblich [2]). Neuere Versuche haben indessen den guten Einfluss des Nickels auf die Haltbarkeit des Eisens gegen Schlag und Stoss bestätigt, so dass gerade für artilleristische Zwecke Eisennickellegirungen eine grosse Rolle zu spielen versprechen.

Man darf daher auch hiernach die Ansicht als bestätigt annehmen, dass die ungünstigen Ergebnisse früherer Untersuchungen lediglich auf die Unreinigkeiten des angewandten Nickelmetalls zurückzuführen sind.

Gegenwärtig stellt man die Panzerplatten aus Flussstahl mit 1 bis 5 Proc. Nickel dar.

Meteoreisen. Es dürfte hier der Ort sein, einiges über das auf der Erde vorkommende gediegene Eisen mitzutheilen. Während gediegenes Eisen als natürliches Vorkommen tellurischen Ursprungs zum Theil überhaupt zweifelhaft, zum mindesten sehr selten und stets secundären Ursprungs ist, so findet es sich häufig in Gestalt von Meteoreisen, also

[1]) Ledebur, Stahl und Eisen 1889, S. 861. — [2]) Ebend. 1890, S. 991.



kosmischer Herkunft, und führt dann fast ohne Ausnahme einen meist 3 bis 8 Proc. betragenden Nickelgehalt. Gediegenes Eisen tellurischen Ursprungs soll sich zu Gross-Kamsdorf in Thüringen auf der Grube Eiserner Johannes gefunden haben, doch wurde dieser Körper schon früher, z. B. von Breithaupt und Seebach, und jetzt allgemein für ein Kunstproduct angesehen; seine Zusammensetzung war: 92,5 Proc. Eisen, 6 Proc. Blei und 1,5 Proc. Kupfer. Neumann fand ein Vorkommen in der böhmischen Kreide bei Chotza, Bornemann ein solches in der Lettenkohle von Thüringen; ferner führt man es in stalaktitischer Form aus dem Gebirge von Quille bei Grenoble auf, wo es auf einem Gange von oxydischen Eisenerzen im Gneiss mit zersetztem Schwefelkies brach. Vielleicht durch Steinkohlenbrände erzeugt ist das gediegene Eisen von Lobouiche (Allier) und la Salle (Aveyron). Eisenschüppchen im Platinsand rühren wohl meist von den gebrauchten Gezähestücken her, so z. B. in den Platinsandablagerungen des Ural und der Cordillere von Choco, und ähnlich in den Goldsandablagerungen am Altai. Im Canaangebirge in Connecticut (Nordamerika) bei South-Meetinghouse soll ein einziges mal ein Stück im Glimmerschiefer gefunden worden sein, welches aus 91,8 Proc. Eisen und 7 Proc. Kohlenstoff bestand. Auch Minas Geraes in Brasilien wird als Fundort angeführt. Endlich kommt es in mikroskopisch feinen Theilen im Basalt vor [1]. Am St. Johns River bei der Colonie Liberia in Westafrika soll auf gediegenes Eisen kurze Zeit hindurch ein förmlicher Bergbau getrieben worden sein. Es soll daselbst mikroskopische Krystalle von Quarz und Magneteisenerz umschliessen. Ausser solchen mehr wissenschaftlich als technisch interessanten Vorkommnissen scheint alles auf der Erde im gediegenen Zustande gefundene Eisen kosmischen Ursprungs zu sein.

Die ersten bestimmten Angaben über die Natur des meteorischen Eisens rühren von Howard aus dem Jahre 1802 her, der die Entdeckung machte, dass dieses Eisen Nickel enthalte. Klaproth, Stromeyer und besonders Berzelius erweiterten unsere Kenntniss von den Eisenmeteoriten und bestätigten deren Nickelgehalt [2].

Sodann lieferte Gustav Rose eine umfassende Arbeit: Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten auf Grund der Sammlung im mineralogischen Museum zu Berlin [3], und Brezina eine entsprechende Arbeit über die Meteoritensammlung des mineralogischen Hofkabinets in Wien [4].

Ueber Meteoriten haben ferner Rammelsberg, Maskelyne, Tschermak und Cohen gearbeitet und endlich hat C. Klein die Meteoritensammlung der Universität Berlin von neuem geordnet und beschrieben [5].

---

[1] Quenstedt, Mineralogie 1863, und Naumann, Elemente d. Mineralogie 1863. — [2] G. Rose, Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten; Berlin 1864, S. 30 u. ff. — [3] Abh. d. K. Akad. d. Wissensch. 1862, 63, 64. — [4] Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt 1885, S. 35. — [5] Sitzungsber. der kgl. Akad der Wissenschaften, 24. Oct. 1889.

Die Meteorite bestehen nicht nur aus metallischem Eisen, sondern auch oft aus Gemengen eines solchen mit Silikaten, ja ganz aus Silikaten.

Das Meteoreisen selbst ist im allgemeinen nicht als homogene Masse, sondern als Gemenge anzusehen. Das beweisen die von Widmannstätten in Wien 1808 zuerst entdeckten und nach ihrem Entdecker benannten Figuren, welche hervortreten, sobald eine geschliffene und polirte Fläche des Meteoreisens mit schwacher Säure geätzt wird. Diese Figuren werden durch schiefwinkelig sich durchkreuzende Systeme schmaler, unter einander parallel gehender Streifen gebildet. Während die so gebildeten Felder matt erscheinen, werden sie von metallisch glänzenden Leisten eingefasst, welche, da sie wenig oder gar nicht von verdünnten Säuren angegriffen werden, erhaben bleiben, so dass ein derart angeätztes Stück Meteoreisen wie eine gestochene Stahlplatte direct zum Abdruck benutzt werden kann.

Es zeigen indessen nicht alle Eisenmeteorite diese Figuren, manche nur gerade und unter einander parallele Linien, welche sich nach Neumann auf die Krystallform des Hexaëders zurückführen lassen [1]).

Als ein Beispiel der Figuren, welche sich beim Aetzen auf Meteoreisen zeigen, möge die beistehende Abbildung (Fig. 199) dienen.

Der längliche, dunkel gehaltene Körper darin ist Schwefeleisen, die beiden neben einander liegenden schwarzen Punkte sind wahrscheinlich Chromeisenstein. In einer gewissen Richtung zeigt die Fläche im Sonnenscheine stark glänzende parallele Linien.

Fig. 199.



Dieses Stück ist von einem 41 kg schweren Meteore genommen, welcher in einem Sandsteinbruche bei Obernkirchen (Schaumburg) 5 m unter der Oberfläche gefunden wurde und von Wicke und Wöhler beschrieben und analysirt worden ist[2]).

Das specifische Gewicht ist 7,12; die Analyse ergab:

Eisen	90,95 Proc.
Nickel	8,01 „
Phosphor	0,64 „
	99,60 Proc.

G. Rose zählt in der genannten Arbeit unter dem eigentlichen Meteoreisen allein achtundfünfzig ihm bekannte Beispiele auf. Derselbe theilt dieselben in folgende Unterabtheilungen, welche eine vortreffliche Uebersicht über die Natur des Meteoreisens geben:

1. Massen, welche nur Stücke eines Individuums oder eines Krystalles ohne schalige Zusammensetzung sind.

2. Aggregate grobkörniger Individuen, ebenfalls ohne schalige Zusammensetzung.

---

[1]) Rose, loc. cit. 44. — [2]) Nachrichten d. Gött. Univ. etc. 1863, Nr. 20.

3. Individuen mit schaligen Zusammensetzungsstücken parallel den Flächen des Octaëders. Dies sind die Meteoreisen, welche durch Aetzung Widmannstätten'sche Figuren geben.

4. Aggregate mit grobkörnigen, schalig zusammengesetzten Individuen.

5. Aggregate mit feinkörnigen Zusammensetzungsstücken.

Klein unterscheidet: 1) Meteorsteine, 2) Mesosiderite (Uebergänge von den Meteorsteinen zu dem Meteoreisen), 3) Meteoreisen mit Silikaten (Pallasiten) und 4) Meteoreisen. Die Meteorsteine enthalten der Regel nach kugelförmige, basaltähnliche Massen (Chondren) und werden in eisenarme Meteorsteine ohne und eisenhaltige Meteorsteine mit Chondren eingetheilt. Die Mesosiderite bestehen aus einem Eisennetz, in welchem Silikate (Olivin und Bronzit mit Plagioklas) die Maschen füllen. Die Meteoreisen mit Silikaten zeigen ein Eisengemenge mit Silikatkörnern, die Meteoreisen endlich nur Eisen.

Reichenbach[1]) unterscheidet bei denjenigen Eisenmeteoriten, die beim Aetzen die Widmannstätten'schen Figuren geben, vier Arten von Gemengtheilen, nämlich: Balkeneisen oder Kamazit, Bandeisen oder Tänit, Fülleisen oder Plessit, Glanzeisen oder Lamprit. Das Balkeneisen bildet die durch Aetzung matt werdenden Felder. Das Bandeisen, welches sich nach dem Aetzen durch eine schwach röthlichgelbe Färbung auszeichnet, fasst jene Flächen in Form von sehr dünnen Blättern ein. Das Fülleisen, welches stark angegriffen und daher sehr dunkelgrau wird, füllt die zwischen dem Balkeneisen bleibenden drei- oder vierseitigen Felder, während endlich das Glanzeisen in einzelnen länglichen Körnern und Streifen in der Mitte des Balkeneisens liegt, übrigens aber durch die Säuren nicht angegriffen wird und die lichte Farbe der polirten Fläche behält.

Klein theilt ein und kennzeichnet die Meteoreisenarten, wie folgt:

a. Octaëdrische Meteoreisen; zeigen Schalen- oder Skelettbildung nach dem Octaëder und geben diesen Aufbau, zu dem verschiedene, mehr oder weniger nickelhaltige Eisensorten (Balken-, Band- und Fülleisen) beitragen, durch Anätzen zu erkennen (Widmannstätten'sche Figuren).

Anhang: Grobkörnige Aggregate octaëdrischer Meteoreisen.

b. Hexaëdrische Meteoreisen; zeigen durchgreifende, hexaëdrische Spaltbarkeit, keine octaëdrische Schalenbildung und geben beim Anätzen in vielen Fällen durch die Neumann'schen Linien eingelagerte Zwillingslamellen nach dem Octaëder zu erkennen.

c. Dichte Meteoreisen.

Obwohl die Meteorfälle selten sind und man nur den genauen Zeitpunkt weniger kennt, so sind doch eine grosse Menge verschiedener Meteoreisenmassen bekannt, da dieselben, nachdem sich eine Oxyd-

[1]) Poggend. Ann. 1881, 114, S. 99 u. ff.

hydratschicht auf ihrer Oberfläche gebildet hat, vor fernerer Zerstörung ziemlich geschützt sind [1]).

Unter den grösseren Meteoreisenmassen sind folgende hervorzuheben:

Agram	36	kg
Bohumilitz	52	„
Elbogen (der verwünschte Burggraf) . .	96	„
Seeläsgen	109	„
Sancta Rosa	750	„
Krasnojarsk	800	„
Cocke in Tennessee	1000	„
Red River in Louisiana	1500	„
Bahia in Brasilien	7000	„
Bendegôfluss in Brasilien	8500	„
Olumba in Peru	15000	„
Durango [2])	20000	„

Auch die letzteren Eisenmassen werden noch überragt durch die gewaltigen Blöcke von Cranbourn und Bemdego.

Was die Zusammensetzung verschiedener Meteoreisen betrifft, so kann hier nur ihr Gehalt an Eisen und Nickel und mit Rücksicht auf den folgenden Abschnitt der an Kobalt interessiren.

Berzelius wies in dem Meteoreisen von Bohumilitz (a.), Krasnojarsk (b.) und Elbogen (c.), in dem durch verdünnte Salpetersäure löslichen Theile folgenden Gehalt nach:

	a.	b.	c.
Eisen . . .	93,775	88,042	88,231
Nickel . . .	3,812	10,732	8,517
Kobalt . . .	0,213	0,455	0,762

während der unlösliche Bestandtheil aus einer schweren und einer leichteren kohlenähnlichen Substanz zusammengesetzt war, welche erstere wesentlich aus Phosphornickeleisen bestand. Diese merkwürdige Verbindung ist Schreibersit genannt worden. Sie wurde auch von Patera im Meteorstein von Arva nachgewiesen und soll nach demselben der Formel Ni_2Fe_4P entsprechen. Nach Analysen von Reichenbach enthält das Bandeisen etwas mehr Nickel und weniger Eisen als die übrige Masse [3]).

Der Gehalt an Eisen, Nickel und Kobalt, welcher in verschiedenen Meteoreisen nachgewiesen worden ist, findet sich in folgender Tabelle zusammengestellt [4]).

---

[1]) Die Berliner Sammlung hat Meteoreisenstücke von 78 Fall- und Fundorten und im ganzen Meteorite von 241 Fall- und Fundorten. — [2]) Vergl. Quenstedt und Naumann, Mineral. 1855 u. 1863. — [3]) G. Rose, loco cit. — [4]) Rammelsberg, Handwörterbuch der Mineral. u. Supplemente 1 bis 5 und a. a. O.

Nr.	Fundort	Analytiker	Eisen	Nickel	Kobalt	Bemerkungen
			Proc.	Proc.	Proc.	
1	Hommoney Creek in Nord-Carolina .	Clark	93,22	0,23	0,23	
2	Brahin in Polen .	Laugier	91,5	1,5	—	
3	desgl.	desgl.	87,35	2,50	—	
4	Black-Mountain in Nord-Carolina. .	Shepard	96,04	2,52	Spuren	
5	Ruffs-Mountain in Süd-Carolina . .	desgl.	96,00	3,12	Spuren	
6	Durango in Mexico	Klaproth	96,75	3,25	—	Alle Nickelbestimmungen Klaproth's sind zu niedrig
7	Bohumilitz in Böhmen	Berzelius	93,77	3,81	—	Im lösl. Theile
8	Cosby's Creek in Tennessee	Shepard	93,80	4,66	—	
9	Arva in Ungarn .	Patera	94,12	5,43	Spuren	Im unlösl. Theile 87,20 Fe, 4,24 Ni, 7,26 P
10	Braunau	Duflos und Fischer	91,88	5,52	0,53	
11	Lockport, New-York	Silliman und Hunt	92,58	5,71	—	
12	Arva in Ungarn .	Patera	93,13	5,94	Spuren	
13	Seeläsgen bei Schwiebus . . .	Rammelsberg	92,33	6,23	0,67	
14	Wayne in Ohio .	Smith	93,61	6,01	0,73	Phosphorgehalt = 0,13
15	Tocavita in Columbien	Boussingault	91,76	6,36	—	Im lösl. Theile
16	Durango in Mexico	John	91,5	6,5	2,0	Vergl. o. Analyse v. Klapr.
17	Rasgata, bei Santa Fe de Bogata . .	Wöhler	92,35	6,71	0,25	
18	Obernkirchen (Schaumburg) . .	Wicke und Wöhler	90,95	8,01	—	
19	Lenarto	v. Holger	85,04	8,12	3,59	
20	Tocavita in Columbien	Boussingault	91,23	8,21	—	Im lösl. Theile
21	Elbogen in Böhmen	Wehrle	89,90	8,43	0,61	
22	Texas	Silliman und Hunt	90,91	8,46	—	
23	Elbogen in Böhmen	Berzelius	88,23	8,52	0,76	Im lösl. Theile
24	Tocavita in Columbien	Boussingault	91,41	8,59	—	Im lösl. Theile
25	Burlington in New-York	Clark	89,75	8,90	0,62	
26	Arva in Ungarn .	Patera	89,42	8,91	Spuren	
27	Red-River in Louisiana	Shepard	90,02	9,67	—	

Nr.	Fundort	Analytiker	Eisen	Nickel	Kobalt	Bemerkungen
			Proc.	Proc.	Proc.	
28	Potosi	Morren	90,24	9,76	—	
29	Zacatecas in Mexico	Bergemann	85,09	9,89	0,67	
30	Pallas'sches Meteor von Krasnojarsk in Sibirien . . .	Berzelius	88,04	10,73	0,45	Im lösl. Theile Im unlösl. Theile 48,67 Fe, 18,33 Ni, 18,47 P
31	Hraschina b. Agram in Croatien . . .	v. Holger	83,29	11,84	1,26	
32	Vom Cap	Wehrle	85,61	12,27	0,89	
33	Grasse (Var) . . .	Duc de Luynes	87,63	12,37	—	
34	Greenville in Tennessee	Clark	80,59	17,10	2,04	
35	Clairborne in Alabama	Jackson	66,56	24,71	—	
36	Oktibbeha [1]) . . .	—	—	59,69	—	

Kobalt.

Eigenschaften des Kobalts. Kobalt ist schwieriger als Nickel, aber leichter als Eisen schmelzbar. Es hat die grösste Festigkeit unter den drei Metallen, die nach Deville fast doppelt so gross als die des Eisens von gleicher Bearbeitung ist. Das specifische Gewicht liegt zwischen dem von Eisen und Nickel und beträgt 8,6 [2]).

Kobalt nimmt Kohlenstoff auf (Rohkobalt), wird mit dessen Zunahme leichter schmelzbar und mit dessen Abnahme schmiedbar und schweissbar. Kobalt ist härter als Eisen, aber weicher als Nickel.

Kobalt vereinigt sich zu bestimmten Verbindungen mit Schwefel (CoS_2, Co_2S_3, CoS und Co_2S, ferner Co_3S_4), mit Phosphor (Co_3P_2) und mit Arsen ($CoAs_3$, $CoAs_2$, sowie $CoAs_2 + CoS_2$), nimmt aber auch von diesen Stoffen unbestimmte Mengen auf.

Kobalt-Eisen-Legirungen. Nach Hassenfratz ist eine Legirung von Eisen und Kobalt sehr schmied- und schweissbar, nicht kaltbrüchig,

[1]) Nach Brezina (Meteoritensammlung 1885, S. 201), welcher meint: Ob einer bestimmten Gattung der Widmannstätten'schen Figuren auch ein bestimmter Nickelgehalt zugehört, wird sich erst entscheiden lassen, wenn eine grössere Zahl vertrauenswürdiger Analysen vorliegen wird; von den vorhandenen dürfte wohl mehr als die Hälfte unbrauchbar sein. — [2]) Angegeben zu 8,5 bis 8,95.

indessen etwas zum Rothbruch geneigt [1]). Da jedoch erst in neuester Zeit reines Kobalt in nennenswerthen Mengen producirt worden ist, so bleibt es ungewiss, ob nicht in früheren Zeiten unreines Metall zu den hierhin zielenden Versuchen angewendet worden ist; besonders muss die Gegenwart von Arsen für sehr wahrscheinlich gehalten werden. Berthier schreibt den Legirungen des Eisens und Kobalts genau dieselben Merkmale zu, als den Legirungen des Eisens und Nickels; indessen muss man auch hier bezweifeln, dass seine Versuche ausreichend waren, um einen so allgemeinen Schluss zu rechtfertigen.

Folgende Versuche sind in Percy's Laboratorium von Smith angestellt worden. Fast reiner Rotheisenstein und Kobaltoxydul wurden angewendet. Die Mengen in Gewichtstheilen waren folgende:

	I.	II.
Rotheisenstein	200	360
Kobaltoxydul	200	40
Holzkohlenpulver	100	100

Die gemischten Bestandtheile wurden in einen mit Holzkohle gefütterten Grafittiegel gethan, der übrig bleibende Raum wurde mit einer Mischung von Porzellanerde und Kalk angefüllt, der Tiegel bedeckt und verschmiert, und das Ganze einer zweistündigen Weissglut ausgesetzt.

Ergebnisse des ersten Versuchs: Es erfolgte ein wohl geschmolzener König mit Kügelchen im Gewicht von 296 Gew.-Thln.; die Legirung war magnetisch, plattete sich unter dem Hammer etwas aus und brach dann; der Bruch war körnig, bläulichgrau mit schwachem Glanz. Die Schlacke bestand in einem durchscheinenden Glase von blass grünlichblauer Farbe.

Ergebnisse des zweiten Versuchs: Es erfolgte ein wohl geschmolzener König mit einigen wenigen Kügelchen, im Gewichte von 286 Gew.-Thln. Auch diese Legirung zog der Magnet an; sie brach unter dem Hammer; der Bruch war im Inneren körnig, von grauweisser Farbe, umgeben von einer sehr dünnen, feinkörnigen, matten, dunkelgrau gefärbten Lage. Die Schlacke war der ersten gleich.

Die Könige hatten folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Eisen	46,71	87,21
Kobalt	53,29	12,79

Das Kobalt wurde aus dem Verlust berechnet und enthält also die Menge des in der Legirung etwa vorhandenen Kohlenstoffs eingeschlossen.

Beide Legirungen wurden im fein gepulverten Zustande mit Leichtigkeit von Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von stinkendem Wasserstoffgase gelöst.

Angenommen, der Rotheisenstein enthielte 70 Proc. Eisen, das Kobaltoxydul 78,5 Proc. Kobalt, und alles Metall schiede sich ab ohne Kohlen-

[1]) Karsten 1, S. 532.

stoff aufzunehmen, so hätten die Könige beziehungsweise 297 und 283,4 Gew.-Thle. wiegen und 47,1 und 88,3 Proc. Eisen enthalten müssen, die entsprechenden Formeln wären annähernd FeCo und Fe_3Co.

Kobalt im kohlenstoffhaltigen Eisen. Billings[1]) fand ein Flusseisen mit 0,33 Proc. Kobalt sehr weich und zähe im kalten Zustande, aber etwas rothbrüchig. Kobaltdampf wird vom Eisen absorbirt und im luftleeren Raume wieder ausgestossen. Diese Eigenschaft theilt nach Parry das Kobalt mit Zink, Cadmium, Wismuth und Magnesium[2]).

Hiernach würde also Kobalt gegen Eisen sich umgekehrt wie Nickel verhalten, welches selbst Eisendämpfe aufnimmt. Es ist also Kobalt am leichtesten, demnächst Eisen, am schwersten Nickel verdampfbar.

Hinsichtlich des Kobaltgehaltes im Meteoreisen verweisen wir auf S. 352 und 353.

---

[1]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 2, p. 297. — [2]) A. a. O., S. 279.

SECHSZEHNTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DES ZINKS

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Eisen und Zink.

Aeltere chemische Autoren berichten von den Ergebnissen zahlreicher und verschiedenartiger Versuche, Eisen und Zink unmittelbar zu legiren, aber der allgemein angenommene Schluss war, dass es keine Legirungen gäbe. Nur Bosc d'Antic fand, dass Zink in Berührung mit Eisen in geschlossenen Tiegeln geschmolzen eine ziemlich stahlgraue Farbe annahm, unschmiedbar wurde, nicht rostete, seinen Glanz behielt, auf Holzkohle vor dem Löthrohr schmolz, sehr leicht vom Magneten angezogen wurde und Chlorwasserstoffsäure ebenso wie Eisen färbte, indem es eine Lösung bildete, welche mit Galläpfelaufguss Tinte und mit Blutlaugensalz einen Niederschlag von Berlinerblau gab [1]). Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass er eine Legirung von Zink und Eisen erhalten hatte.

Obschon geschmolzenes Zink leicht eine geringe Menge Eisen aufnimmt, so können doch unter gewöhnlichen Umständen beide Metalle nur dann im wahren Sinne des Wortes legirt werden, wenn sie lange Zeit in Berührung bleiben. Dies geschieht z. B. bei dem Process der Verzinkung von Eisen, wobei eine grosse Menge Zink in eisernen Gefässen geschmolzen erhalten wird. Das Eisen wird langsam angefressen unter Bildung einer Legirung, welche sich auf dem Boden der Gefässe ansammelt, da sie ein grösseres specifisches Gewicht und einen höheren Schmelzpunkt als Zink hat.

Hollunder scheint der erste gewesen zu sein, welcher sich Gewissheit über die Bedingungen verschaffte, unter denen sich eine Legirung von Eisen und Zink bildet, und welcher die wahre Natur der Krusten erkannte, die sich an Eisengefässen beim Zinkschmelzen bilden. Er machte zahlreiche, aber vergebliche Versuche, die beiden Metalle zu legiren, und bestrebte sich, dies durch Vermittelung von Zinn und Arsenik zu erreichen. Er veröffentlichte zwei Aufsätze, in denen er seine Versuche beschrieb und dabei eine vollständige Uebersicht über alle hinsichtlich dieses Gegenstandes vor ihm gemachten Untersuchungen gab. Diese Aufsätze gehen langweilig in Einzelheiten und es lohnt sich jetzt kaum noch ihre Durchsicht [2]).

---

1) Fuchs, Geschichte des Zinks 1788, S. 296. — 2) Schweigger und Meinecke, Journal f. Chem. und Phys. 23, S. 41 bis 61 und 196 bis 195. Nürnberg 1821.



Berthier giebt an, dass sich Eisen und Zink in allen Verhältnissen vereinigen, wenn sie langsam zusammen ohne Luftzutritt erhitzt werden[1]; aber das ist sicherlich ein Irrthum. Bei einer hohen Temperatur ist Zink vollständig flüchtig, und aus diesem Grunde, wie **Berthier** richtig bemerkt, ist das Roheisen, welches aus zinkhaltigen Erzen erblasen wird, frei von Zink. **Percy** hat vergeblich nach Zink in einem Roheisen von den Hochöfen zu Stanhope im Norden Englands gesucht, wo Zinkdampf mit hell leuchtender Flamme aus der Gicht brannte und sich stets Krusten von Zinkoxyd eben dort absetzten. **Karsten** fand Zink in einem Roheisen, welches absichtlich aus galmeihaltigen Erzen dargestellt worden war, aber dieser Zinkgehalt war zu gering, um bestimmt zu werden[2].

Berthier hat folgende Analysen der Legirungen mitgetheilt, welche vom Boden gusseiserner Gefässe gewonnen wurden, in denen man Zink geschmolzen hatte. Er beschreibt diese Legirungen als warzig und grobkrystallinisch im Korne.

	1.	2.
Eisen . . .	4,7	4,0 Proc.
Grafit . . .	0,3	0,2 „

Nr. 1 war von Lüttich, Nr. 2 von Givors.

Herapath erhielt eine metallische Kruste aus dem Inneren eines Eisenrohres, welches mit der Retorte eines englischen Zinkofens verbunden war[3]. Sie war zusammengesetzt aus 92,6 Proc. Zink und 7,4 Proc. Eisen. Das specifische Gewicht war = 7,172; sie war ausserordentlich hart und spröde; der Bruch zeigte breite Krystallflächen wie Zink, hatte aber eine mattere graue Farbe als letzteres, und die Oberfläche war rauher und körniger[4].

Percy erhielt aus den Gospel-Oak-Werken bei Birmingham, wo der Process der Eisenverzinkung ausgeführt wurde, eine Probe der Legirung, welche dem äusseren Ansehen nach aus verwirrten kurzen krystallinischen Prismen bestand. Der Bruch zeigte grosse Krystallflächen, besetzt mit sehr kleinen grauen Flecken, welche den Glanz matt machten im Vergleich mit dem des Bruches von gewöhnlichem Zink. Dieses Metall war hart und spröde und löste sich, wie dies schon **Hollunder** bemerkte, sehr schnell in Chlorwasserstoff- oder verdünnter Schwefelsäure, weshalb es recht geeignet zur Darstellung von Wasserstoffgas sein mag. Es enthielt 3,0 Proc. Eisen und etwas Blei. Eine andere Probe bestand aus einer verwirrten Anordnung unvollkommen ausgebildeter Krystalle, die mehr oder weniger säulenförmig erschienen; sie enthielt 9,4 Proc. Eisen. Die Zusammensetzung dieser Legirung kann ziemlich nahe durch die Formel $Zn_{13}Fe$ ausgedrückt werden. Uebrigens ist es wahrscheinlich, dass Eisen und Zink in wechselnden Gewichtsverhältnissen sich verbinden können und dass diese Legirungen ungeachtet ihrer verschiedenen Zu-

---

[1]) Tr. 2, p. 575. — [2]) Eisenhüttenkunde 1, S. 519. — [3]) Vergl. Percy, Metallurgy. — [4]) Phil. Mag. 61, p. 167, 1823.

sammensetzung doch dieselbe Krystallform haben, wie dies ja von Cooke für Legirungen von Zink und Antimon und von Storer für Legirungen von Kupfer und Zink gleichfalls nachgewiesen worden ist [1]).

Erdmann analysirte nadelförmige Krystalle, welche er von einem Stück destillirten Zinks abgelöst hatte. Dasselbe war in Wasser auf Silberchlorid stehen gelassen worden, welches das Zink reducirt hatte. Die Krystalle bestanden aus 93,193 Proc. Zink, 6,524 Proc. Eisen und 0,283 Proc. Blei. Ihre Zusammensetzung entspricht daher ungefähr der Formel $Zn_{12}Fe$ und sie gleichen offenbar genau den oben beschriebenen Krystallen, von welchen man indessen nach der Art ihrer Bildung vermuthen darf, dass sie mechanisch beigemengtes Zink enthielten [2]). Abel zu Woolwich hat einige Beobachtungen mitgetheilt, welche er an zufällig erzeugten krystallisirten Legirungen von Zink und Eisen gemacht hatte. Eine Masse, die aus Anhäufungen kleiner Prismen zusammengesetzt erschien, hatte die folgende Zusammensetzung:

Zink	91,80
Eisen	7,45
Blei	0,75
	100,00

Es fand sich kein Schwefel darin. Diese Zusammensetzung nähert sich ziemlich genau der Formel $Zn_{10}Fe$, welche 7,90 Proc. Eisen erfordern würde. Andere Proben enthielten beziehungsweise 8,2 und 7 Proc. Eisen. Eine Masse von dichtem, krystallinischem Bruche, nicht unähnlich dem weissen Roheisens, enthielt 10,8 Proc. Eisen.

Laurent und Holms haben Zinkkrystalle beschrieben, welche sich in einer irdenen Röhre gebildet hatten, die als Vorlage bei der Darstellung des Metalls gedient hatte. Sie waren säulenförmig mit rhombischer Grundfläche und enthielten von 3 bis 4 Proc. Eisen [3]).

Der Process der Verzinkung von Eisen, oder wie er in England genannt wird, der Galvanisirung von Eisen wird im grossen Maassstabe angewendet, um das Rosten zu verhüten. Die zu verzinkenden Gegenstände (theils Bleche, Draht u. s. w., theils fertige Waaren, wie Giesskannen, Töpfe u. s. w.), werden zuerst vollständig von Glühspan durch Beizen u. s. w. befreit und dann in ein Bad geschmolzenen Zinks getaucht, welches mit Salmiak bedeckt ist. Hierdurch erlangen sie eine fest anhaftende Haut von Zink. Die Geschichte dieses Fabrikationszweiges ist insofern interessant, als schon 1742 Malouin erkannte, dass man eine Art Weissblech durch Zink anstatt des Zinns herstellen könne [4]).

Ledebur fand auf dem Boden eiserner Verzinkungskessel eine Legirung von grauweisser Farbe und grossblätterigem Gefüge mit

[1]) Memoirs of the American Academy, New Series 8, 1860. Vergl. auch Rammelsberg's Chem. Metall. 1865, S. 21. — [2]) Berzelius, Tr. 2, p. 620. — [3]) Ann. de. chim. et de phys. 60, p. 333, 1835. — [4]) Dumas, Tr. de chim. appliquée aux Arts 1831, 3, p. 218.



Eisen . . .	4,035	Proc.
Kohlenstoff .	0,237	„
Zink . . .	95,638	„

Ledebur[1]) führt an, dass es eine in den Eisengiessereien bekannte, von ihm selbst beobachtete Thatsache sei, dass graues Gusseisen, dem man im geschmolzenen Zustande Zink zusetzt, hart und zum Weisswerden geneigt werde, wenn auch in dem Eisen kein Zink nachgewiesen werden könnte. „Wenn also“, fügt er hinzu, „in diesem Falle eine Aufnahme von Zink durch das Eisen thatsächlich nicht stattfindet, so lässt sich jene Veränderung nur auf eine mittelbare Einwirkung des Zinks, insbesondere eine Ausscheidung von Silicium in irgend einer Vereinigung mit Zink, zurückführen.“

Allem Anscheine nach ist indessen der Einfluss dem in hoher Temperatur aufgenommenen, bei der niedriger sinkenden Temperatur wieder verdampfenden Zink zuzuschreiben. Das lässt wenigstens ein Versuch Dick's schliessen.

Parry hat gezeigt, dass — wie bereits S. 355 erwähnt wurde — Gusseisen, welches in Dampf von Zink, Kobalt, Cadmium, Wismuth oder Magnesium erhitzt, dann abgekühlt, mit Säure und Feile gereinigt und im luftleeren Raume wieder erhitzt wird, metallische Sublimate der betreffenden Stoffe giebt[2]). Graues Gusseisen, in geschlossenen Tiegeln mit Zink, Wismuth oder Zinn geschmolzen, wurde weiss und gab im luftleeren Raume ein Sublimat, in dem sich spectroskopisch zuweilen die betreffenden Metalle nachweisen liessen (wenigstens Zink und Kobalt). In einem Falle erhielt Parry eine Gewichtszunahme des Eisens nach der Erhitzung in Zinkdampf um 0,05 Proc.[3]).

Billings[4]) fand im Flusseisen, welchem er im geschmolzenen Zustande Zink zugesetzt hatte, nur Spuren dieses Metalls. Das erstarrte Flusseisen aber war rothbrüchig.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Draht, welcher verzinkt worden ist, brüchig wird, wenn er lange im Zinkbade verweilt, weshalb es besser ist, ihn vor dem Durchgange durch das Zinkbad zu erhitzen, wodurch die zur Verzinkung erforderliche Zeit abgekürzt wird.

Durch Zink rothbrüchig gewordener Draht soll durch nachträgliche Erhitzung wieder zähe werden[5]).

---

[1]) Eisenhüttenkunde, S. 267. — [2]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 2, p. 279. — [3]) Journ. of the iron and steel Instit. 1874, 1, p. 96. — [4]) Trans. of the Americ. Instit. of Mining Engineers 5, p. 454 (1877). — [5]) Proc. of the Royal Society 23, p. 172 (1875, Johnson). Ob und in wie weit das Beizen des Drahtes an Veränderungen der Festigkeitserscheinungen desselben Ursache sein kann, ist auf S. 163 nachzulesen.

Eisen, Zink und andere Metalle.

Ob Mangan der Wirkung des Zinks entgegenarbeitet, ob es geringe Mengen Zink vor dem Erstarren austreibt, ist nicht bekannt, obwohl in der Praxis behauptet wird, dass manganhaltiger Draht beim Verzinken nicht rothbrüchig werde.

Kleine Mengen Eisen in Zink-Kupfer- oder Zink-Zinn-Kupferlegirungen ändern deren Eigenschaften zu gunsten der Festigkeit.

Hierhin gehören Legirungen, wie das Keir- und Aich-Metall[1]), in denen neben Kupfer und Zink 5 bis 6 und 1 bis 3 Proc. Eisen enthalten sind, und das Sterro-Metall, welches neben Kupfer, Zink und Zinn 2 bis 4 Proc. Eisen[2]) enthält.

Auch das weisse Messing oder nicht rostende Gusseisen aus 80 Proc. Zink, 10 Proc. Kupfer und 10 Proc. Eisen gehört hierher als verhältnissmässig sehr eisenreich, andererseits auch das Talmigold mit 86,4 Proc. Kupfer, 12,2 Proc. Zink, 1,1 Proc. Zinn und nur 0,3 Proc. Eisen.

Diese Legirungen werden hier nur angeführt, als Bestätigung der allgemeinen Regel, dass Eisen durch geringe Mengen von Metallen, welche ein geringeres Atomgewicht haben, zäher, durch geringe Mengen von Elementen, welche ein höheres Atomgewicht haben, spröder wird, während geringe Mengen von Eisen auf Metalle höheren Atomgewichtes zähe machend, auf Metalle geringeren Atomgewichtes spröde machend einwirken.

Alexander Dick in London hat Patente genommen (z. B. Deutsches Reichs-Patent Nr. 22620, 1883) auf die Einführung von Eisen in Bronze, Messing und auch in blosses Zink.

Er führt an, dass, wenn Eisen in geschmolzenem Zink erhitzt werde, dieses bis 9 Proc. von jenem aufnehme, dass der Sättigungspunkt des Zinks von der Temperatur, in welcher dasselbe während des Processes erhalten werde, abhänge, und dass alles darauf ankäme, diese Temperatur gleichmässig zu erhalten. Bei dunkler Rothglut soll das Zink 8,5 Proc. Eisen aufnehmen. Indessen ist diese Angabe nach dem vorhergehenden sehr unwahrscheinlich. Auch in bleihaltiges Kupfer und Zink hat man Eisen eingeführt. Die Reduction der Oxyde soll hierbei durch Phosphoreisen[3]) oder Mangankupfer erfolgen. Der Process wird in röhrenförmigen Tiegeln ausgeführt.

Uebrigens ist es eine alte Erfahrung der Messinggiesser, dass ein Stück Weissblech, welches nach dem Schmelzen des Messings (oder der Kanonenbronze) in den Tiegel gebracht wird, eine Legirung von grösserer Festigkeit und Härte erzeugt[4]).

---

[1]) Vergl. S. 331 und I, S. 205. — [2]) Auch darunter 1,77 bis 1,86 Proc., vergl. I, S. 210. — [3]) D. R. P. Nr. 18603. — [4]) Dingl. polyt. Journ. 170, p. 40.

SIEBZEHNTER ABSCHNITT.

EINFLUSS VON ZINN

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Aeltere Beobachtungen.

Die Verwandtschaft des Eisens zum Zinn findet einen guten Beweis in der Darstellung gewöhnlichen Weissblechs (*tin-plate*), welche einfach in der Erzeugung eines festen Ueberzuges von Zinn auf Eisenblech durch Eintauchen des letzteren unter passenden Bedingungen in ein Bad geschmolzenen Zinns besteht. Das Zinn haftet dann durch Bildung einer Legirung fest an der Oberfläche des Eisens.

Eine Legirung von Eisen und Zinn, oder von Eisen, Zinn und Arsenik wird ferner bei dem gewöhnlichen Zinnschmelzprocesse erzeugt.

Berthier hat folgende zwei Legirungen beschrieben: Eine derselben enthält 35,1 Proc. Zinn, eine Zusammensetzung, welche der Formel Fe_4Sn entspricht; sie ist eisengrau, krystallinisch und so spröde, dass sie sich ins feinste Pulver umwandeln lässt. Die andere Legirung enthält 50 Proc. Zinn, schmilzt bei 50^0 (Wedgwood's Pyrometer), ist graulichweiss, sehr spröde und von körnigem Bruche. Die 35,1 Proc. Zinn enthaltende Legirung ist in Percy's Laboratorium untersucht. Sie wurde durch Zusammenschmelzen von 1120 Gew.-Thln. dünnen Bleches mit 590 Gew.-Thln. Zinn bei Weissglut hergestellt. Das Product war hart und spröde, sein Bruch hellgrau an Farbe, krystallinisch mit kleinen Flächen, welche unter verschiedenen Winkeln zusammentrafen; alle diese Flächen waren feinkörnig, so dass sie matt erschienen, gerade wie bei dem eisenreichen Zink. Die Legirung war magnetisch. Chlorwasserstoffsäure wirkte in der Kälte nur schwach darauf ein; Salpetersäure anfangs sehr heftig, bald aber gar nicht mehr.

Deville und Caron haben eine Legirung beschrieben, welcher die Formel FeSn zukommt. Sie krystallisirte aus einer Lösung in überschüssigem Zinn in Gestalt von breiten Blättern aus und wurde von Chlorwasserstoffsäure nur schwach angegriffen [1]).

Nöllner beschrieb eine Legirung von der Formel $FeSn_2$, die in kleinen, vierseitigen Säulen krystallisirt. Als er ostindisches Zinn in Chlorwasserstoffsäure löste, blieb ein unlöslicher Rückstand, in welchem er die Krystalle fand. Die Legirung hatte ein specifisches Gewicht von 7,446;

[1]) Jahresbericht, L. u. K. 1858, S. 190.

sie war fast unlöslich in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, aber leicht löslich in Königswasser; an die Flamme einer Kerze gehalten, verbrannte sie unter Funkensprühen und Entwickelung weissen Rauches; sie schmolz bei Weissglut, und die erstarrte, krystallinische Masse war magnetisch, obschon dies, wie angegeben wird, die ursprünglichen Krystalle nicht waren [1]).

Zinn und Eisen lassen sich in allen Verhältnissen zu augenscheinlich homogenen Legirungen zusammenschmelzen; aber wenn eine Legirung, welche merklich über ein Drittel ihres Gewichtes an Zinn enthält, langsam bis zum Schmelzpunkt des Zinns oder etwas darüber erhitzt wird, so saigert das Zinn aus, und zwar so lange, bis eine der Formel Fe_4Sn mehr oder weniger entsprechende Legirung zurückbleibt. Indessen nimmt das aussaigernde Zinn stets noch etwas Eisen mit sich.

Karsten beobachtete die Wirkungen des Zuschlages von 1 Proc. des reinsten englischen Zinns zu einem Satze Roheisen während des Processes der Umwandlung desselben in Schmiedeisen im Frischfeuer. Das producirte Eisen war nicht eigentlich rothbrüchig, da es sich sehr gut schmieden liess, obgleich es weissglühend beständig weisse Dämpfe ausstiess, welche sich als weisser Beschlag an Hammer und Amboss absetzten. Es ergab sich dagegen, dass das Eisen in starker Hitze unter dem Hammer leicht aus einander fiel; dass es, um ganz zu werden, mehrere Schweisshitzen erhalten musste, dass es an Schweissbarkeit sehr verloren hatte, und ganz besonders, dass es in einem hohen Grade kaltbrüchig geworden war. Kein einziger Stab hielt die übliche Probe aus, sondern alle zersprangen schon bei dem Werfen über den Amboss in mehrere Stücke. Die Analyse ergab, dass dieses völlig unbrauchbar gewordene Eisen nur 0,19 Proc. Zinn aufgenommen hatte [2]).

Der technische Director der Blaina-Eisenwerke in Monmouthshire hat Percy folgende Ergebnisse mitgetheilt, die sich bei den Versuchen ergaben, Schienenköpfe mit Zinn (nach Stirling's Patent) zu härten:

1 bis $1^1/_2$ kg Blockzinn wurden zu Puddelofeneinsätzen von je etwa 240 kg Roheisen gefügt, d. h. also 0,47 bis 0,56 Proc. Das Zinn wurde aufgegeben, sobald alles Eisen geschmolzen war. Es schien keinen Einfluss auf den Puddelprocess zu haben; aber sobald es aufgegeben worden, erzeugte es eine sehr grosse Menge weissen Rauches, welcher in dicken Wolken aus der Mündung der Esse entwich, bis das Puddeln vorüber war. Das Eisen vertrug beim Luppenmachen nicht dieselbe Hitze, wie ohne den Zinnzusatz. Beim Zängen unter der Luppenquetsche zerfiel es zu Stücken und liess sich nur mit Schwierigkeit walzen. Sowohl beim Bearbeiten unter den Rohschienenwalzen als auch später beim weiteren Strecken der Stäbe wurden die Zangen der Arbeiter mit einem weissen Niederschlage bedeckt, herrührend von dem weissen Rauch, der während der ganzen Walzarbeit ausgestossen wurde. Dieser Niederschlag liess sich

[1]) Jahresber., L. u. K. 1860, S. 188. — [2]) Eisenhüttenkunde 1, S. 508.

leicht abwischen oder durch Eintauchen der Zangen in das Wasser der Kühlkästen abwaschen. Als man die Rohstäbe packetirt hatte und von neuem erhitzte, um die Deckplatte für den Schienenkopf zu bilden, vertrug das Eisen wiederum weniger Hitze, als solches ohne Zinn, und wenn die gewöhnliche Hitze angewendet wurde, so zerbröckelte und zerbrach es unter den Walzen. Wurde die so mit Zinn gehärtete Deckplatte im Schienenpacket weiter verarbeitet, so musste die grösste Sorgfalt angewendet werden, um die Schweissung herbeizuführen; der Kopf wollte nicht die Hitze annehmen, welche für das übrige Eisen des Packetes erforderlich war. Der Rohstab war sehr spröde und krystallinisch, die Deckplatte zwar auch, aber in geringerem Grade; bis zur Vollendung der Schiene war eine beträchtliche Menge des Zinns ausgetrieben, und doch konnte nur mit Schwierigkeit noch ein rein krystallinischer Kopf erhalten werden.

Longmaid nahm ein Patent auf den Zuschlag von Zinn in geringen Mengen zu Roheisen während des Fein- oder Puddelprocesses [1]). Etwa 0,5 bis 1 kg auf die Tonne Eisen sollte das beste Verhältniss sein, die Menge aber niemals 2 kg übersteigen, sonst würde das Eisen hart und spröde. Der Patentinhaber erklärt, dass durch die Anwendung der erwähnten geringen Mengen die Härte und Festigkeit des Eisens ohne Beeinträchtigung seiner Zähigkeit vermehrt werde. Den Beweis ist er schuldig geblieben.

Faraday und Stodart bemerken in ihrer Abhandlung über die Legirungen des Stahls einfach, dass sich Stahl auch mit Zinn verbinde und äussern nur Zweifel über den Werth derartiger Legirungen [2]).

Rinmann stellte zahlreiche Versuche an, Roheisen und Zinn zu legiren. Das mit $^1/_{11}$ an Zinn geschmolzene Metall floss so dünn wie Wasser; es war sehr spröde und hart, hellgrau im Bruche und so dicht wie der beste Gussstahl; es wurde vom Magneten wie reines Eisen angezogen. Rinmann lenkt die Aufmerksamkeit darauf hin, dass diese Legirung nicht rostete, obschon sie länger als ein Jahr an einem feuchten Orte aufbewahrt worden war. Aus diesem Grunde hielt er sie für geeignet zu Ornamenten und Spiegeln; denn sie schmelze leichter als Gusseisen, fliesse dünn und nehme genau die Eindrücke der Form an, habe eine weissere Farbe als Gusseisen, sei ausserordentlich dicht im Gefüge, lasse sich ausgezeichnet poliren und färbe durch Reibung nicht im geringsten an die Hand oder an Leinwand ab. Sie giebt einen Ton wie Glockenspeise. Rinmann goss thatsächlich eine Glocke aus Gusseisen, welchem etwas Zinn zugesetzt war, in Sand, und obschon der Versuch nicht vollkommen gut gelang, so schien er doch zu beweisen, dass ein Zusatz von Zinn den Ton des Eisens verschönern könne.

Auf der Weltausstellung zu London im Jahre 1851 befand sich eine grosse Glocke aus Gusseisen, welches laut Angabe mit einer geringen

---

[1]) A. D. 1861, Nr. 1863. — [2]) Quarterly Journ., loco cit., p. 329.

Menge Zinn legirt war. Denison hat über diese Glocke an Percy folgende Mittheilungen gemacht: „Die Glocke von Stirling's Vereinsmetall (*Stirling's Union Metal*) in der Ausstellung von 1851 war beinahe halbkugelförmig, etwa 1,5 m im Durchmesser und weit dünner im Metall, als Glocken von gewöhnlicher Form und gleichem Durchmesser zu sein pflegen, ja selbst als kleinere von demselben Gewicht. Ihr Klang war nicht so schön als der, welchen bronzene Glocken derselben oder der gewöhnlichen Form geben; und es erforderte einen weit stärkeren Anschlag, um den Ton hervorzubringen. Zuletzt brach sie, als man sie mit einem Schmiedhammer läuten wollte." Sie war von Morries Stirling ausgestellt worden, welcher ein Patent auf die Legirung hatte [1]).

Eine kleine Handglocke von derselben Legirung befindet sich in der metallurgischen Sammlung im Museum für praktische Geologie zu London. Auch Percy hat eine kleine Glocke aus weissem Roheisen mit Zusatz von 5 Proc. Zinn gegossen; der Ton dieser letzteren war ziemlich gut, jedoch schriller und von geringerer Schönheit, als der einer Glocke von denselben Abmessungen, deren Metall aus Kupfer mit 24 Proc. Zinn bestand. Bei einem Zusatz von 20 Proc. Zinn zeigte sich die Legirung der vorigen ähnlich, nur weisser und etwas härter. Ob das hierzu verwandte Roheisen weiss war, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. doch ist dies wahrscheinlich. Gleiche Gewichtstheile grauen Roheisens und Zinns zusammengeschmolzen, legirten sich nicht ordentlich; denn das erstere lag in Gestalt eines Königs auf dem letzteren und konnte durch einen Schlag mit dem Hammer davon getrennt werden. Ein ähnliches Ergebniss erhielt man beim Zusammenschmelzen von Gusseisen mit dem doppelten Gewicht an Zinn. Eine Mischung von 3 Gew.-Thln. Gusseisen und 10 Gew.-Thln. Zinn gab einen scheinbar ziemlich homogenen König; er war halbschmiedbar und glich im Bruche einem etwas grobkörnigen Gussstahl; kleine Kügelchen Eisen fanden sich in der Masse zerstreut. Gusseisen, mit dem zehnfachen Gewicht Zinn zusammengeschmolzen, gab eine augenscheinlich gleichförmige Legirung, welche zu dünnen Blechen ausgeschlagen werden konnte; indessen auch sie enthielt zahlreiche Kügelchen von Gusseisen.

Bei Versuchen, welche zu Lüttich angestellt wurden, fand man, dass der Zusatz von 2 bis 5 Proc. Zinn zum Gusseisen ein gleichförmiges, sehr hartes, zerbrechliches Metall von geringer Festigkeit gab [2]).

Eyferth hat Versuche über die Einwirkung von Zinn auf Gusseisen angestellt [3]). Nach demselben steigt, wenn 25 Proc. Zinn zu geschmolzenem grauem Gusseisen gefügt und mit demselben umgerührt werden, die Gesammtmenge des gelösten Kohlenstoffs an die Oberfläche im Zustande sehr leichten und voluminösen Grafits. Es bildet sich so eine sehr flüssige Legirung, welche nach dem Erstarren grosse Festigkeit zeigt,

---

[1]) A. D. 1848, Nr. 12, S. 288. — [2]) Ann. des Mines, 3. Sér., 3, p. 233, 1833. — [3]) Wagner, Jahresbericht 1861, S. 22.

dabei aber spröde ist und im Bruche Legirungen von Blei mit Antimon und Arsenik gleicht. Hat man die Legirung ausgegossen, so findet man eine erstaunliche Menge Grafit in dem Schmelzgefäss zurückbleibend und am Boden eine andere zinnreichere Legirung, die meistens an der Oberfläche mit einer anhaftenden Lage feinen Grafitpulvers bedeckt ist; diese Legirung ist weicher als die andere, aber ebenso spröde und glänzender im Bruche. Wird die Operation in einem Tiegel ausgeführt und dieser, nach dem Zusatze des Zinns und wiederholtem Umrühren, einige Zeit lang heiss gehalten, so vereinigen sich beide Legirungen, angeblich unter Ausscheidung von Silicium, zu einer ausserordentlich flüssigen Legirung, welche nach dem Ausgiessen oft Flocken von Kieselsäure auswirft und im Bruche dem dichtesten Gussstahl gleicht. Nach dem Autor scheint es, als wenn das Zinn nur den ungebundenen oder grafitischen Kohlenstoff ausscheidet, während die Gesammtmenge des gebundenen Kohlenstoffs in der zinnhaltigen Legirung zurückbleibt. Beim Zusatze von etwa 10 Proc. Zinn wird der ungebundene Kohlenstoff nur theilweise ausgeschieden, und die Legirung, welche sehr flüssig ist, kann nach dem Erstarren im Bruche kaum von lichtgrauem Roheisen unterschieden werden; sie lässt sich feilen und härten, wie gewöhnlicher Stahl. Bei sehr langsamer Abkühlung indessen wird weisses Eisen mit Anhäufungen schuppigen Grafits erzeugt. Setzt man Zinn zu geschmolzenem weissen Gusseisen, so wird keine Spur von Kohlenstoff ausgeschieden, und aus der Legirung fliesst beim Erstarren wieder ein Theil des Zinns aus. Wären Eyferth's Versuche zuverlässig, so würden sie beweisen, dass bereits im flüssigen Roheisen die verschiedenen Arten des Kohlenstoffs als solche, wenn auch neben einander gelöst, enthalten sind, etwa wie in einer Zuckerlösung links- und rechtsdrehender Zucker [1]).

Rammelsberg wiederholte diese Versuche und fand, dass auch Spiegeleisen, mit 25 Proc. Zinn geschmolzen, eine sehr starke Grafitausscheidung gab, was also dem Schlusse, welchen Eyferth aus seinen Versuchen zieht, widerspricht. Der Regulus, welchen Rammelsberg erhielt, war krystallinisch [2]). Schafhäutl fand in einem Spiegeleisen 0,117 Proc. Zinn [3]).

Neuere Beobachtungen.

Stercken [4]) führt zu gunsten der Legirungen von Zinn und Eisen, welche sich bei der Darstellung des Weissbleches auf dem Eisen bilden, den Umstand an, dass sich die dünne Zinnschicht, die sich auf einem nur 20 Secunden in Zinn eingetauchten Bleche bildet, selbst bei schroffer Behandlung durch Biegen, Kanten, Drücken und Ziehpressen, unter keinen Umständen vom Eisen löst.

1) Vgl. S. 41. — 2) Metallurgie 1865, S. 112. — 3) A. d. O. — 4) Die Technik der Weissblechfabrikation in den Verhdl. z. Beförd. d. Gewerbfl. 1887, S. 401 u. f.

Eine analytische Untersuchung der Schichten von aussen nach innen ergab einen steigenden Eisengehalt von 0,01 bis 96 Proc.[1]). Weitere Versuche zeigten, dass die Legirung infolge der verhältnissmässig niedrigen Temperatur, bei welcher beide Metalle zusammentreten, eine nur oberflächliche ist und daher eine sehr geringe Stärke hat. Sie genügt aber, um beide Metalle fest zu verbinden. Sie nimmt bei der herrschenden Temperatur nur bis etwa 20 Proc. Eisen auf und erstarrt dann, ohne nachher noch mehr Eisen aufzunehmen. Die Proben mit mehr Eisengehalt sind daher als Eisen, in dessen Poren die Zinnlegirung eingedrungen ist, anzusehen.

Dem entsprechend fand Stercken, dass die Dauer des Eintauchens von Eisenblech in geschmolzenes Zinn nicht die Stärke der Zinnschicht, sondern nur die Reinheit der Oberfläche bedinge.

Die Legirung würde also ungefähr der Formel Fe_8Sn entsprechen.

Eisenhaltige Legirungen aus Kupfer, Zink und Zinn sind bereits S. 331 und 363 besprochen.

Manche Glockenspeisen, welche im wesentlichen aus Kupfer und Zinn bestehen, erhalten einen geringen Eisenzusatz, welcher indessen selten 0,18 Proc. übersteigt. Bischof[2]) führt Glocken von Rouen aus dem zwölften Jahrhundert an, deren eine 1,6, deren andere 3,0 Eisen enthält. Ebenso findet sich in manchen Geschützbronzen, die im wesentlichen aus Kupfer, Zinn und Zink bestehen, ein Eisengehalt von 1,2 bis 1,6 Proc.[3]).

In manchen für Wellenlager verwendeten Legirungen spielt Eisen eine wichtige Rolle. So wird in Frankreich vielfach eine Legirung von 70 Thln. Eisen, 25 Thln. Kupfer und 5 Thln. Zinn benutzt[4]).

Magnetismus des zinnhaltigen Eisens.

Nach Surgeon[5]) verhält sich eine Legirung von 1 Thl. Eisen und 7 Thln. Zinn ganz neutral gegen Magnete; auch scheint schon durch sehr geringe Mengen Zinn, ebenso wie durch solche von Antimon, die Polarität des Eisens zerstört zu werden.

[1]) Am genannten Orte, S. 92. — [2]) Das Kupfer und seine Legirungen 1868, S. 243. — [3]) Bischof, S. 307. — [4]) Ann. de chim. et de phys. 3. Sér., 29, p. 181, 1850. — [5]) Lamont, Magnetismus, S. 32.

ACHTZEHNTER ABSCHNITT.

EINFLUSS

VON

TITAN, CHROM, WOLFRAM, MOLYBDAN, VANADIUM UND TANTAL

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Die Metalle Titan, Chrom, Wolfram und Molybdän, wahrscheinlich auch Vanadium und Tantal, theilen die Eigenschaft, dem kohlenstoffhaltigen Eisen grössere Härte und Sprödigkeit zu geben und den Schmelzpunkt erheblich zu erhöhen.

Eisen und Titan.

Titan legirt sich schwer mit Eisen, scheidet sich vielmehr bei den Eisenerzeugungsprocessen der Regel nach als eine von Wöhler entdeckte Verbindung von der Formel $TiCy + 3\,Ti_3N_9$ oder nach späteren Untersuchungen von der Formel N_3Ti_5Cy aus [1]). Wollaston hatte dies Product schon 1822 untersucht und es für reines Titan ausgegeben.

Nach Karsten finden sich Spuren von Titan in sehr vielen Arten Roheisen; aber es ist fraglich, ob in solchen Fällen das Metall wirklich mit dem Eisen legirt oder darin gelöst ist, oder ob es sich nur im Zustande mechanisch vertheilten Stickstoffcyantitans darin befindet. In dem Eisen, welches die „Sau", d. h. die beim Ausblasen des Hochofens im Boden zurückbleibende Eisenmasse, zusammensetzt, kann es wenigstens im Zustande sehr feiner mechanischer Vertheilung bestehen, wie sich aus der Einwirkung von Säuren darauf beweisen lässt, da diese das Eisen lösen und die Titanverbindung zurücklassen.

Das Stickstoffcyantitan kommt zwar gewöhnlich in Krystallen vor, die meistentheils nur Würfelflächen, zuweilen jedoch auch die des Octaëders [2]) zeigen; es findet sich aber auch in derben Massen, die häufig in Sprüngen und Rissen als Platten auftreten, übrigens nicht nur in Säuen, sondern auch in den Gestellsteinen, ja selbst in Schlacken.

Glüht man die Krystalle in einem Strome Wasserdampf, so gehen Wasserstoffgas, Ammoniak und Blausäure fort. Merkwürdigerweise be-

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. 1850, 3. Sér., 29, p. 166. Er analysirte ein Vorkommen des Hochofens zu Rübeland und fand:

Titan	77,26,	nach der Formel berechnet	78,00
Stickstoff	18,30,	„ „ „ „	18,11
Kohlenstoff	3,64,	„ „ „ „	3,89
Grafit	0,92,	„ „ „ „	—
	100,12		100,00

[2]) Rammelsberg, Metall. 1865, S. 140.

halten die in Titansäure verwandelten Krystalle bei diesem Versuch die Würfelform, bestehen aber, unter dem Mikroskope betrachtet, aus einem Aggregat diamantglänzender spitzer Quadratoctaëder.

Wöhler vermuthet, dass die Bildung dieses Körpers im Hochofen mit der des Cyankaliums zusammenhänge, denn er lässt sich durch Glühen von Titansäure mit Kaliumeisencyanür darstellen. Es wird durch denselben Chemiker auch die schon früher von Zincken gemachte Beobachtung bestätigt, dass die Titanwürfel in starker Hitze flüchtig seien [1]).

Faraday und Stodart versuchten vergeblich, Titan in Stahl einzuführen. Eine Mischung von Stahlfeilspänen und Titansäure (TiO_2) mit etwas Holzkohle wurde stark erhitzt. Der Stahl schmolz und vereinigte sich zu einer kleinen Kugel, welche von einer Schlacke bedeckt war, die an den Seiten des Tiegels anhaftete; aber der Stahl enthielt kein Titan. Die angewandte Temperatur war so hoch, dass die Tiegel weich, ja in fünfzehn Minuten beinahe flüssig wurden [2]). Bei einem dieser Experimente wurde Menakanit (Titaneisensand) angewendet, aber der erzeugte König enthielt keine Spur Titan, obschon er schöne, damascirte Oberfläche angenommen hatte [3]).

Karsten [4]) nahm an, dass Titan und Eisen sich sehr schwierig verbänden, weil man das Titan (Stickstoffcyantitan) sichtbar in rothen Körnchen im Roheisen eingesprengt finde, und weil dasjenige Roheisen, bei welchem sich diese rothen Beimengungen nicht bemerken lassen, nur einen höchst unbedeutenden Titangehalt und auch diesen nur als eine mechanische Beimengung zeige, indem derselbe beim Verfrischen abgeschieden werde. Er stellte es überhaupt sehr in Frage, ob sich das Titan mit dem Eisen chemisch verbinde.

Rammelsberg beobachtete Titan in sehr geringer Menge im Spiegeleisen von der Loherhütte bei Müsen [5]).

Riley, welcher viel über Titan arbeitete, und es unter anderem auch in feuerfesten Thonen fand, konnte dasselbe in keiner der vielen von ihm untersuchten Schmiedeeisenproben entdecken, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es ihm, in manchen Arten Gusseisen Titan aufzufinden [6]), und zwar 0,5 bis 1,1 Proc. [7]).

Der folgende Versuch wurde von Hochstätter in Percy's Laboratorium angestellt. 125 Gew.-Thle. fast reinen, künstlich dargestellten Eisenoxyds, innig gemischt mit 127 Gew.-Thln. gepulverten Rutils (TiO_2), wurden in einem bedeckten, mit Kohle gefütterten Tiegel einer anderthalbstündigen Weissglut ausgesetzt. Das Product war zum Theil geschmolzen, zum Theil gesintert. Die Aussenfläche desselben zeigte eine kupferrothe Farbe. Das Ganze wurde nochmals unter Zuschlag von 40 Gew.-Thln. Kalk und 60 Gew.-Thln. Glas in einem gleichen Tiegel andert-

---

[1]) Rammelsberg, Metall. 1865, S. 140. — [2]) Quarterly Journ., a. c., p. 322. — [3]) Phil. Trans., a. c., p. 267. — [4]) Eisenhüttenkunde 1, S. 534. — [5]) Metall. 1865, S. 111. — [6]) Ueber die Art der Analysen vergl. Will, Jahresbericht für 1863, S. 678. — [7]) Will, Jahresber. 1863, S. 732.

halb Stunden auf Weissglut erhitzt. Dieses zweite Product war unvollkommen geschmolzen, enthielt aber zahlreiche Kügelchen zerstreuten Metalls. Dieselben waren grauweiss im Bruche, nur schwach schmiedbar und stark magnetisch. Sie lösten sich langsam in kochender Chlorwasserstoffsäure bis auf einen geringen schwarzen Rückstand, welcher beim Glühen unter freiem Luftzutritt vollständig verschwand. Keine Spur Titan konnte in den Kügelchen entdeckt werden, da nach Fällen einer Lösung derselben in Königswasser mittelst Ammoniaks und Auflösen des Niederschlages in kalter Schwefelsäure durch langes Kochen der erhaltenen Lösung auch nicht der geringste Niederschlag erfolgte, wie es doch der Fall hätte sein müssen, wenn Titan in einiger Menge vorhanden gewesen wäre.

Allerdings führt Karsten in seiner Eisenhüttenkunde [1]) an, dass eine Verbindung von 99 Thln. Stahl mit 1 Thl. regulinischem Titan sich wie der beste Stahl verhalte. Die Analyse zeigte aber, dass das Titan sehr ungleich in der Stahlmasse vertheilt war, woraus er schloss, dass sich das Titan nicht chemisch mit dem Stahl verbunden habe, sondern mechanisch mit demselben gemengt sei. Dieser Titanstahl zeigte nach dem Poliren und Beizen einen vortrefflichen Damast.

Trotz zahlreicher Patente, welche Robert Mushet auf die Darstellung titanhaltiger Eisensorten nahm, hat sich keines der angegebenen Verfahren als praktisch bewährt [2]).

Im Gegentheil haben sich bei genauerer Analyse fast alle sogenannten Titanstahle als titanfrei erwiesen.

Allen's titanhaltige Bleche stellten sich nach Howe [3]) als weisses Gusseisen heraus, mit

2,70 Proc.	amorphem Kohlenstoff,
Spur	Grafit,
1,09 Proc.	Silicium,
4,15 „	Titan,
0,086 „	Schwefel,
0,081 „	Phosphor,
1,37 „	Mangan,
90,58 „	Eisen.

Die Versuche, welche auf Anlass der preussischen Verwaltung mit Titaneisensand aus Taranacki in Neuseeland, welchen deutsche Kriegsschiffe im vorigen Jahrzehnt mitgebracht hatten, in Westfalen und Oberschlesien angestellt wurden, hatten ein vollkommen negatives Ergebniss.

[1]) I, S. 535. — [2]) Vergl. I, S. 220 u. f. — [3]) Engineering and Mining Journ. 1887, 2, p. 296.

Eisen und Chrom.

Chrom, als ein dem Eisen nahe verwandtes Element, legirt sich leicht mit demselben, erhöht den Sättigungspunkt für Kohlenstoff, die Härte, die Festigkeit und die Elasticitätsgrenze, vermehrt dagegen wenig die Härtungsfähigkeit und vermindert die Schweissbarkeit.

Aeltere Untersuchungen.

Ueber die Verbindungen des Eisens und Chroms hat uns zuerst Berthier besondere Aufklärung gegeben [1]). Er giebt an, dass sich Eisen und Chrom in jedem Verhältnisse legiren lassen, dass diese Legirungen sehr hart, spröde und von krystallinischer Structur sind, dass sie ferner grauer und glänzender weiss, weniger schmelzbar, viel weniger magnetisch und viel weniger angreifbar durch Säuren sind, als Eisen. Der Grad, in welchem sich diese Eigenschaften äussern, steht im Verhältniss zu der Menge des Chroms in der Legirung. Die Legirung, welche 17 Proc. Chrom enthält, also etwa der Formel Fe_5Cr entspricht, wird von Berthier beschrieben als beinahe silberweiss, sehnig von Structur, schwierig von Säuren angreifbar und sehr spröde. Die Legirung, welche 60 Proc. Chrom enthielt, schmolz zu einem wohlgerundeten Könige, voll von weiten Blasenräumen, die mit verlängerten, sich schneidenden Krystallen besetzt waren; sie ist weisser als Platin und so spröde, dass sie sich in einem Achatmörser zu Pulver zerreiben lässt; ihre Härte ist so gross, dass sie Glas beinahe so tief wie Diamant ritzt; sie wird nur mit grosser Schwierigkeit von den stärksten Säuren, selbst Königswasser, angegriffen. Berthier bemerkt, dass diese Legirungen sich leicht herstellen lassen durch starkes Erhitzen von Mischungen der Oxyde des Eisens und Chroms in kohlengefütterten Tiegeln; falls das Chromoxyd vorwiegt, ist der Zusatz von etwas Holzkohlenpulver wünschenswerth, um die Reduction zu befördern. Ist die Menge der Stoffe, mit welchen operirt werden soll, beträchtlich, so muss stets eine hinreichende Menge Holzkohlenpulver zur Reduction zugesetzt werden. Uebrigens lassen sich die Legirungen auch aus Chromeisenerzen herstellen, aber in diesem Falle muss man Flussmittel zusetzen, um die in den Erzen vorhandene Kieselsäure und Thonerde zu binden. Ein guter Fluss zu diesem Zwecke ist eine Mischung von 100 Thln. bleifreien Glases und 40 Thln. Boraxglas auf 100 Thle. Erz.

Nach Frémy lässt sich eine Legirung von Eisen und Chrom herstellen durch Erhitzung von Chromoxyd und metallischem Eisen in einem

---

[1]) Tr. 2, p. 214.

Gebläseofen; sie krystallisirt häufig in langen Nadeln, gleicht dem Gusseisen und ritzt die härtesten Körper, selbst gehärteten Stahl [1]). Gleich wie Chrom, so widerstehen auch die Legirungen dieses Metalles mit Eisen der Einwirkung concentrirter Säuren.

Folgende Versuche sind in Percy's Laboratorium von Smith angestellt worden: Es wurde beinahe reiner Rotheisenstein und Chromoxyd, welches durch Erhitzen von Chlorammonium mit doppeltchromsaurem Kali, Auswaschen mit heissem Wasser und Glühen hergestellt war, angewendet. Die abgewogenen Mengen wurden innig gemischt und in einen mit Kohle gefütterten Tiegel gethan; der leere Raum wurde mit Holzkohlenpulver ausgefüllt, das Ganze zugeschmiert und zwei Stunden lang einer Weissglut ausgesetzt.

Die Verhältnisse wurden wie folgt gewählt:

	I. Gew.-Thle.	II. Gew.-Thle.	III. Gew.-Thle.	IV. Gew.-Thle.
Rotheisenstein	190	150	150	50
Chromoxyd	10	50	150	150
Kohlenstoff	50*	50*	75†	50†
Gewicht des erhaltenen Metalls	152	145	229	147

* Holzkohlenpulver † Anthracitpulver.

Procentgehalt der erhaltenen Legirung:

Eisen	95,76*	72,93	45,37	23,42
Chrom	4,24	27,07*	54,63*	76,58*

* Kohlenstoff vorhanden, dessen Menge aber nicht bestimmt wurde.

Angenommen, dass der Eisengehalt des Rotheisensteins 70 Proc., der Chromgehalt des Chromoxyds 69 Proc. betrüge, und dass die Gesammtmenge der Metalle sich ohne Kohlenstoffaufnahme ausgeschieden hätte, so hätten die Metallkönige beziehungsweise 137,9, 139,5, 208,5, 138,5 Gew.-Thle. wiegen und 95, 75,2, 50,3, 25,3 Proc. Eisen enthalten, d. h. ungefähr den Formeln $Fe_{19}Cr$, Fe_3Cr, FeCr und $FeCr_3$ entsprechen müssen.

Ergebnisse des ersten Versuches: Es erfolgte ein gut geschmolzener König mit Kügelchen, welche vom Magnet angezogen wurden, mit Spuren verwobener Krystalle auf der Aussenfläche; die Legirung war hart, zersplitterte unter dem Hammer und ritzte Glas. Der Bruch war weiss und glänzend, mit krystallinischen Flächen, welche sich quer gegen die Bruchfläche erstreckten. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich stinkendes Wasserstoffgas und es blieben Spuren eines schwarzen Rückstandes. Nur das Chrom wurde bestimmt.

Ergebnisse des zweiten Versuches: Ein gut geschmolzener König mit Kügelchen erfolgte. Die Legirung wurde vom Magnet an-

[1]) Compt. rend. 44, p. 632, 1857.

gezogen, war hart, spröde, leicht zu pulvern und ritzte Glas, der Bruch zeigte sich zinnweiss, sehr glänzend, feinkörnig krystallinisch. Das fein gepulverte Metall wurde mit Leichtigkeit von kochender Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Unter Entwickelung stinkenden Wasserstoffgases bildete sich an der Oberfläche der Lösung ein Schaum, während ein Rückstand ungelöst blieb, welcher auch der verlängerten Einwirkung der Säure widerstand. Dieser Rückstand wurde durch wiederholte Schmelzungen mit einer Mischung von Kalk und Salpeter zersetzt. Von dem gesammten vorhandenen Eisen enthielt das rückständige Metall 1,71 Proc. und bei einer zweiten Bestimmung 6,34 Proc. Nur das Eisen wurde in der Legirung bestimmt.

Ergebnisse des dritten Versuches: Es erfolgte ein etwas schwammiger König mit metallischen Kügelchen; der Magnet zog die Legirung nicht an; sie war hart, ritzte Glas, liess sich leicht pulvern und hatte einen feinkörnigen, glänzenden, grauweissen Bruch. Die Wirkung der Säuren war ähnlich wie bei Nr. 2. Der Rückstand enthielt von der Gesammtmenge des vorhandenen Eisens 5,37 Proc., nach einer zweiten Untersuchung 7,69 Proc. Nur das Eisen wurde bestimmt.

Ergebnisse des vierten Versuches: Es erfolgte eine unvollkommen geschmolzene, schwammige Masse von geringerem Zusammenhang als Nr. 3. Die Legirung wurde nicht vom Magnet angezogen, war sehr hart, ritzte Glas, konnte gestossen und gepulvert werden, hatte eine gelblichgrauweisse Farbe und etwas matten Glanz. Der innere Theil des Königs war mit sehr kleinen nadelförmigen Krystallen gefüllt, welche eine glänzende, reflectirende Oberfläche hatten. Die Wirkung der Säuren war ähnlich wie bei Nr. 2. Von der Gesammtmenge des vorhandenen Eisens enthielt der Rückstand 6,95 Proc., nach einer anderen Probe 0,61 Proc. Nur Eisen wurde bestimmt.

Mit Bezug auf Stahl fand Berthier, dass ein Zuschlag von 1 oder 2 Proc. Chrom dem geschmolzenen Metall Härte und die Eigenschaft, einen ausgezeichneten Damast anzunehmen, mittheilt, ohne die Schmiedbarkeit zu verringern.

Faraday und Stodart untersuchten die Wirkung des Chroms auf Stahl und erhielten folgende Ergebnisse[1]):

1. Eine Mischung von 1600 Gew.-Thln. Stahl und 16 Gew.-Thln. reinen Chroms wurde geschmolzen und einige Zeit lang flüssig gehalten. Der erhaltene König war gut und liess sich trotz seiner Härte leicht schmieden, ohne eine Neigung zu Rissen zu zeigen. Die Legirung hätte 0,99 Proc. Chrom enthalten müssen. Die Oberfläche erschien, nachdem sie blank gemacht und mit verdünnter Schwefelsäure etwas angeätzt war, krystallinisch, während das ausgeschmiedete Metall bei ähnlicher Behandlung einen wundervollen Damast zeigte, welcher der Verlängerung der Krystalle durch den Schmiedprocess zugeschrieben wurde.

[1]) Phil. Trans. ante cit. p. 267.

2. Eine Mischung von 1600 Gew.-Thln. Stahl und 48 Gew.-Thln. reinem Chrom wurde wie vorher geschmolzen. Der König hätte hiernach 2,91 Proc. Chrom enthalten müssen. Er war beträchtlich härter als der vorige, ebenso schmiedbar wie reines Eisen und gab auch einen sehr schönen Damast. Der Damast wurde durch Poliren entfernt und liess sich durch Erhitzung ohne Anwendung einer Säure wieder herstellen. Die damascirte Oberfläche, jetzt durch Oxydation angelaufen, hatte ein ganz ungewöhnliches Ansehen, dessen Schönheit noch erhöht wurde durch fernere Erhitzung (239 bis 315° C.) des Metalls, welche alle Anlauffarben vom Blassstrohgelben bis zum Blau hervorrief.

Mushet erhielt 1861 ein Patent auf den Zuschlag von gepulvertem Chromeisenerz oder Chromoxyd zu Gussstahl oder Gussstahl erzeugenden Materialien, zugleich mit oder ohne Zusatz von pulverisirtem Wolframerz oder Wolframsäure [1]).

Karsten prüfte Schmiedeisen, welches aus einem eine geringe Menge Chrom enthaltenden Roheisen dargestellt worden war, konnte aber keine Spur dieses Metalles darin entdecken, wonach es scheint, als wenn bei dem Frischprocess die ganze Menge des Chroms abgeschieden wurde.

Neuere Untersuchungen.

Durch reducirendes Schmelzen chrom- und eisenhaltiger Materialien (Chromeisenerz) lassen sich leicht Chromeisenlegirungen herstellen. Dies gelingt sogar ohne Schwierigkeit im Eisenhochofen. Man nennt die chromreichen Legirungen Ferrochrom. Ihr Chromgehalt steigt bis 80 Proc., im Hochofen jedoch selten über 40 Proc.

Neuerdings soll Ferrochrom auch auf elektrolytischem, heissflüssigem Wege dargestellt werden.

Das Ferrochrom ist stets kohlenstoffhaltig, gewöhnlich enthält es 3 Proc., jedoch auch 6, ja 11 Proc. Ledebur fand im Ferrochrom mit 54,5 Proc. Chrom nur 0,43 Proc. Kohle. Durch Verschmelzung des Ferrochroms mit kohlenstoffarmem Eisen werden schmiedbare Eisensorten erzielt. Silicium ist meist in geringen Mengen (0,4 Proc., selten bis 2,1 Proc.) im Ferrochrom enthalten, auch Schwefel (0,3 Proc.) findet sich darin [2]). Mangan ist meist unter 1 Proc., in einer von Kerpely untersuchten Probe waren dagegen 13,20 Proc. davon bei 25,3 Proc. Chrom und 4,75 Proc. Kohlenstoff vorhanden.

Ferro-Chrom von Terre-Noire aus dem Hochofen enthielt nach Basek [3]):

Chrom . . .	25,30 Proc.	Mangan . .	13,20 Proc.
Eisen	57,43 „	Kohlenstoff	4,75 „

[1]) A. D. 1861, July 19, Nr. 1817. Verbesserungen in der Darstellung des Gussstahls. — [2]) Howe, Engineer. and Mining Journ. 1887, 2, p. 207. — [3]) Stahl und Eisen 1889, S. 727.

Ferro-Chrom von Unieux, im Tiegel erzeugt, enthielt in vier Proben:

Chrom	36,22	19,80	67,15	48,70
Amorpher Kohlenstoff . .	—	3,80	5,40	—
Grafit	—	—	—	—
Mangan	—	0,33	—	—
Schwefel	—	—	0,30	—

Eckardt in Dortmund stellt Legirungen von etwa 50 Proc. Chrom, 20 Proc. Mangan und 20 Proc. Eisen dar.

Die Härte des schmiedbaren Eisens wird durch Chrom sehr stark vermehrt, so dass geringe Mengen Chrom einem kohlenstoffarmen Schmiedeeisen schon die Härte eines gehärteten Stahls mittheilen können.

Chromstahl mit 0,5 Proc. Chrom und 0,91 Proc. Kohlenstoff wurde auf Veranlassung von Ledebur [1]) dargestellt und geprüft. Er ergab eine Zerreissfestigkeit von 86,9 kg auf 1 qmm bei 15,7 Proc. Dehnung. Nach Rolland [2]) hatte ein Chromstahl 115 bis 140 kg Festigkeit.

Bei wachsendem Chromgehalt sinkt die Festigkeit und die Zähigkeit macht bald der Sprödigkeit Platz. Nach Ledebur ist bei 0,5 Proc. Chrom neben 1 Proc. Kohle schon grosse Vorsicht beim Härten nothwendig, um das Zerspringen des Stahls zu verhüten; nach demselben dürfte 1 Proc. Chrom der höchste zulässige Gehalt für Stahl sein.

Eine von Ledebur untersuchte Legirung mit 54,5 Proc. Chrom liess sich schon in dem Achatmörser pulvern.

Nach schwedischen Angaben [3]) sollte man den Kohlenstoffgehalt im Chromstahl nie über 0,9 Proc. steigen lassen. Solcher Stahl lässt sich noch bei hoher Temperatur schweissen, ohne zu verbrennen. Der Chromgehalt braucht nur in den seltensten Fällen 1,5 Proc. zu übersteigen.

Folgende Scala wird aufgestellt:

Kohlenstoff Proc.	Chrom Proc.	Zähigkeitsgrad	Härtegrad	Kohlenstoff Proc.	Chrom Proc.	Zähigkeitsgrad	Härtegrad
0,25	0,25	sehr zähe	1	0,75	0,25	spröde	1
0,25	0,50	sehr zähe	2	0,75	0,50	spröde	2
0,25	0,75	sehr zähe	3	0,75	0,75	spröde	3
0,25	1,00	sehr zähe	4	0,75	1,00	spröde	4
0,25	1,25	sehr zähe	5	0,75	1,25	spröde	5
0,25	1,50	sehr zähe	6	0,75	1,50	spröde	6
0,50	0,25	zähe	1	0,90	0,25	sehr spröde	1
0,50	0,50	zähe	2	0,90	0,50	sehr spröde	2
0,50	0,75	zähe	3	0,90	0,75	sehr spröde	3
0,50	1,00	zähe	4	0,90	1,00	sehr spröde	4
0,50	1,25	zähe	5	0,90	1,25	sehr spröde	5
0,50	1,50	zähe	6	0,90	1,50	sehr spröde	6
				0,90	1,75	sehr spröde	7
				0,90	2,00	sehr spröde	8

[1]) Eisenhüttenkunde, S. 261. — [2]) Vergl. Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 2, p. 208. — [3]) Stahl und Eisen 1888, 1, S. 54.

Die schmiedbaren Chromeisenlegirungen haben im allgemeinen ein eigenthümliches, strahliges Gefüge, aus dem auch einzelne nadelförmige Krystalle hervortreten.

Chromstahl ist durch ein feinschuppiges Grobgefüge und durch die schöne, regelmässige Anordnung des Kleingefüges mit blossem Auge und unter dem Mikroskope deutlich gekennzeichnet.

Während Chromstahl bei plötzlicher Abkühlung ein sehr dichtes Gefüge, welches für das unbewaffnete Auge oft amorph erscheint, annimmt, lässt sich das Gefüge so gehärteten Stahls durch Glühen in Gelbglut leicht in ein grobkörniges Gefüge umwandeln, wonach der Stahl alle Kennzeichen eines verbrannten, unbrauchbaren Stahls zeigt.

Theils die falsche Behandlung von Chromstahl, theils die irrthümliche oder betrügliche Bezeichnung eines kein Chrom enthaltenden Eisens [wie das der St. Louis-Brücke über den Mississippi [1])] haben viel dazu beigetragen, die Chromeisenlegirungen als werthlos erscheinen zu lassen, was sie nicht sind.

Die Anwendbarkeit derselben bezeichnet Howe richtig für folgende Zwecke:

1. Wenn ausserordentliche Härte gefordert wird, während Wolfram- und Manganstahl wegen der Schwierigkeit, sich schmieden zu lassen, ausgeschlossen sind, also für einzelne Werkzeuge.

2. Wenn ausserordentliche Härte mit Widerstand gegen Stoss verbunden sein soll, also für Geschosse.

3. Wenn ausserordentliche Härte eines Theiles mit Zähigkeit oder Weichheit eines anderen Theiles verbunden sein soll, also für gewisse Maschinentheile.

Immerhin bleiben die Chromeisenlegirungen kostspielige Producte, welche nur für besondere Zwecke vereinzelt dann Anwendung finden können, wenn sich das gleiche Ergebniss durch kohlenstoffhaltiges Eisen allein nicht erreichen lässt.

Busek [2]) theilt folgendes über die Eigenschaften mit: Ein Zusatz von Chrom erhöht in nicht gehärtetem Stahl die Bruchfestigkeit und die Elasticitätsgrenze, während die dem Kohlenstoffgehalte entsprechende Dehnbarkeit bleibt.

Chrom bewirkt an sich nicht Härtbarkeit, aber hindert auch die dem Kohlenstoffgehalte entsprechende nicht, sondern erleichtert das Härten, wie Mangan.

Ein Stahl mit 1 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff und 2,5 bis 4 Proc. Chrom ist vor dem Härten so hart, dass er unbearbeitbar erscheint, nach dem Härten aber wird er brüchig.

Der Schmelzpunkt steigt mit dem Chromgehalte; die Schweissbarkeit bleibt gut.

---

[1]) Vergl. Howe, Engineer. and Mining Journ. 1887, 1, p. 242. — [2]) Stahl und Eisen 1889, S. 727.

Eine Chromeisenlegirung von Terre-Noire hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	0,45 Proc.
Silicium	0,28 „
Mangan	0,75 „
Chrom	0,75 „
Phosphor	— „
Schwefel	Spur

Dieses Material hatte eine

	im gehärteten	im ungehärteten Zustande
Elasticitätsgrenze von . .	36,3	38,3 kg auf 1 qmm
Bruchgrenze von	63,0	87,2 „ „ „
Verlängerung von	2,2	10,0 Proc.

Wolfram.

Wolfram wird in das Eisen hauptsächlich zu dem Zwecke übergeführt, einen sehr harten Stahl zu erzeugen.

Der Wolframstahl unterscheidet sich dadurch vom Chromstahl, dass er sich nicht in gleichem Maasse härten und anlassen lässt, d. h. dass ihm Härtbarkeit in minderem Maasse innewohnt, als dem wolframfreien Stahle bei gleichem Kohlenstoffgehalte; der Wolframstahl steht gegen den Manganstahl durch mindere Zähigkeit zurück.

An Härte steht Wolframstahl dem Chromstahl voran, an Schmiedbarkeit weit nach.

Aeltere Untersuchungen.

Aikin und Allen haben schon vor langer Zeit die Thatsache mitgetheilt, dass sie bei Reduction der nadelförmigen Krystalle des wolframsauren Ammoniaks das Metall in rundlichen Körnern erhielten, etwa von der Grösse eines Nadelkopfes, mit sehr starkem Metallglanz [1]).

Die Legirung, welche aus 63 Proc. Eisen und 37 Proc. Wolfram zusammengesetzt ist, daher der Formel Fe_6W entspricht, wird von Berthier beschrieben als von weisserer Farbe und spröderer Beschaffenheit als gewöhnliches Gusseisen, als glänzend, hart und von blätteriger Structur. Sie zeigte sich etwas blasig [2]).

---

[1]) A Dictionary of Chemistry and Mineralogy. By A. and C. R. Aikin, 1807, 2, p. 445. — [2]) Tr. 2, p. 215.

Nachstehende Beobachtungen über die dreifache Legirung von Eisen, Mangan und Wolfram sind gleichfalls von Berthier gemacht worden. Das natürliche Wolfram-Mineral gab nach sehr starker Erhitzung in einem kohlengefütterten Tiegel eine Legirung, welche aus 16,4 Proc. Eisen, 5,8 Proc. Mangan und 77,8 Proc. Wolfram bestand, d. h. beinahe der Formel Fe_3MnW_4 entsprach. Dieselbe erfordert die höchste Ofentemperatur zur Schmelzung, ist hart, spröde, blätterig und gleicht weissem Roheisen. Mit 14 Gew.-Thln. Wolfram und 9,5 Thln. Eisenglühspan erhielt Berthier eine Legirung, welche aus 43,4 Proc. Eisen, 3,5 Proc. Mangan und 53,1 Proc. Wolfram bestand, d. h. ungefähr der Formel $Fe_{13}MnW_4$ entsprach. Sie war hart, spröde, blätterig, von platingrauer Farbe und vollständig schmelzbar.

1844 veröffentlichte Duc de Luynes einen Aufsatz über die Darstellung des Gussstahls und damascirten Stahls [1]). In acht der neun Analysen, welche er von verschiedenen Arten orientalischen Damaststahls giebt, erscheint Wolfram; in sechs davon werden nur Spuren dieses Metalls angegeben, während von den übrigen beiden die eine 0,518 Proc., die andere gerade 1 Proc. Wolfram enthielt. In allen diesen Analysen erscheint auch Nickel als Bestandtheil, aufsteigend von Spuren bis zu 3,9355 Proc., während die Menge des Kohlenstoffs nach diesen Analysen so sehr diejenige übersteigt, die jemals selbst in dem am höchsten gekohlten Roheisen von zuverlässigen Analytikern gefunden ist — die geringste Menge beträgt 7,758 Proc., die grösste 13 Proc. —, dass es erlaubt sein muss, die Zuverlässigkeit des Herrn Herzogs als Analytiker zu bezweifeln. Immerhin aber bleiben die synthetischen Versuche desselben interessant genug, um berichtet zu werden.

1. Eine Mischung von 2000 Gew.-Thln. weiches Nageleisen, 100 Wolfram und 175 eichene Sägspäne wurde in einem kohlengefütterten Tiegel zu heller Rothglut erhitzt; das Product, welches gut geschmolzen war, wurde mit einem gleichen Gewicht Nageleisen umgeschmolzen, wobei ein sehr schmiedbarer Stahl mit ausgezeichnetem Damast erzielt wurde.

2. Eine Mischung von 3000 Theilen Nageleisen, 144 kohlensaurem Manganoxydul, 150 Wolfram und 270 Sägspänen gab bei genau derselben Behandlung ein gleiches Ergebniss.

3. Eine Mischung von 1000 Theilen Nageleisen, 48 kohlensaurem Manganoxydul, 10 Wolframsäure, 10 Nickeloxyd und 113 Sägspänen gab ein sehr schönes Resultat; aber der Stahl liess sich schwerer bearbeiten, als ein mit Wolfram hergestellter, nahm jedoch Damast an. Liess man Nickel und Mangan fort, so zeigte sich keine Verbesserung.

4. Eine Mischung von 2000 Theilen Nageleisen, 100 Mangansuperoxyd und 275 Sägspänen gab einen sehr schönen Stahl mit gutem Damast.

---

[1]) Mémoire sur la fabrication de l'acier fondu et damassé. Par H. de Luynes, Paris 1844. Aus Dingler's polytechn. Journ. 96, S. 106, 1845.

5. Eine Mischung von 1000 Theilen Nageleisen, 96 kohlensaurem Manganoxydul, 20 Wolframsäure und 128 Sägspänen gab eine ziemlich undichte, poröse Stahlmasse, welche sich indessen sehr gut bearbeiten liess und einen schönen Damast annahm.

Andere Versuche, neben diesen angeführten, leiteten den Experimentator zu dem Schlusse, dass der Damast allein von der Gegenwart des Wolframs abhinge, da der diesen Stoff enthaltende Stahl stets die schönste Damascirung zeigte, eine Ansicht, welche indessen nicht zutrifft, da es Wolframstahl ohne Damast, und von Wolfram freien Stahl mit Damast giebt.

Die Legirungen des Eisens und Wolframs sind ferner von Bernoulli[1]) untersucht und die hierher gehörigen Versuche auf der Königl. Eisengiesserei zu Berlin angestellt worden. Es glückte Bernoulli nicht, Wolfram zu schmelzen, selbst nicht bei den höchsten Temperaturen, über die er verfügen konnte und welche hinreichten, um hessische Tiegel zu schmelzen; derselbe erhielt nur eine gesinterte Masse mit hellem Metallglanz. In einem Falle wurde das Metall in einem Porcellanbrennofen achtzehn Stunden lang erhitzt, ohne dass sich eine Spur von Veränderung in dem Gefüge bemerken liess.

Das specifische Gewicht des aus Wolframsäure durch Kohle reducirten Wolframs schwankte zwischen 17,1 und 17,3, des durch Wasserstoff reducirten zwischen 17,9 und 18,2. Innige Mischungen von grauem, garem Roheisen in Form von Drehspänen mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Proc. Wolframsäure wurden in amerikanischen Grafitschmelztiegeln einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt. Nur bei den Mischungen mit mehr als 20 Proc. Wolframsäure wurde auf den Boden des Tiegels und über das Gemenge eine dünne Schicht Kohlenstaub gestreut, weil dann der Kohlengehalt des Eisens nicht mehr zur Reduction der Wolframsäure genügt haben würde. Bei 1 bis 3 Proc. Zusatz von Wolframsäure war wenig Veränderung des Eisens wahrzunehmen, etwas mehr bei 4 und 5 Proc.; bei 10 Proc. erhält das Eisen stahlartige Eigenschaften, klingt sehr hell, ist hellgrau und von sehr feinkörnigem Bruche, ein wenig schmiedbar; bei 15 Proc. Zusatz kann es beinahe als Stahl verwendet werden, der indessen noch nicht die ausreichende Geschmeidigkeit hat, während es einen hohen Härtegrad besitzt. In eiserne Formen gegossene Stäbe dieser Legirung liessen sich im Schmiedefeuer leicht zu Hartmeisseln ausstrecken, mit welchen, nachdem sie angeschliffen und wie gewöhnlicher Stahl gehärtet waren, ohne dass sie stumpf wurden, Guss- und Schmiedeeisen leicht bearbeitet werden konnte. Bei den Proben mit 20 Proc. Zusatz von Wolframsäure zeigten sich dieselben Eigenschaften, die Härte war grösser, die Geschmeidigkeit geringer; die letztere Eigenschaft steigerte sich bei den weiteren Proben bis zu 50 Proc. Zu-

[1]) Ueber Wolfram und einige seiner Verbindungen; von Dr. F. A. Bernoulli, Ann. der Phys. und Chem., Poggendorff 21, S. 573, 1860.

satz, wo ein Ausschmieden nicht mehr möglich war. Wurde das Gusseisen in grösseren zusammenhängenden Stücken mit der Wolframsäure zusammengeschmolzen, so erfolgte stets, auch bei Zusatz von 30 Proc. Wolframsäure, ein weisses, dem Rohstahleisen ähnliches Product, welches, obgleich sehr hart und spröde, sich ausgeglüht doch ein wenig schmieden liess.

Das graue, bei Holzkohlen erblasene Roheisen zeigte im allgemeinen dasselbe Verhalten, wie das bei Koks erblasene, nur lieferte es wegen seiner grösseren Reinheit auch ein besseres Product. Ganz anders verhielt sich weisses Roheisen, sowohl kohlenstoffreicheres Spiegeleisen, als kohlenstoffärmeres, gewöhnliches weisses Roheisen. Feine Drehspäne von Hartwalzen wurden mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Proc. Wolframsäure eingeschmolzen, wobei sich herausstellte, dass nur dann eine Legirung mit Wolfram entstand, wenn Kohlenstaub zugesetzt wurde, dass ohne diesen Zusatz die Wolframsäure fast ganz verschlackte und nur ein kleiner Theil Wolfram mit in das Eisen überging. Die mit Kohlenstaubzusatz erhaltenen Legirungen waren ebenso gleichartig wie die des grauen Eisens, aber ohne stahlartiges Ansehen, weiss im Bruche, von demselben Gefüge wie das angewandte Eisen, und nur unmerklich schmiedbar. Ganz dasselbe Ergebniss zeigte sich bei Anwendung von Spiegeleisen und gewöhnlichem, bei Koks erblasenem weissen Roheisen. Es wurde, um den Grenzpunkt der Schmelzbarkeit der Wolfram-Eisen-Legirungen kennen zu lernen, ein Zusammenschmelzen des Eisens bis zu 80 Proc. Zusatz versucht. Bei 75 Proc. Wolframsäure war eine $1^1/_2$ stündige intensive Weissglühhitze nöthig, um einen geflossenen König zu erhalten. Bei einem Zusatz von 80 Proc. erfolgte selbst nach dreistündigem heftigem Glühen nur eine sich unregelmässig an die Wände legende blasige Masse, die einen muscheligen Bruch von schön silberweisser Farbe und so grosse Härte zeigte, dass mit nicht einmal sehr scharfen Ecken derselben Glas und Quarz mit Leichtigkeit geritzt werden konnte.

Es wurden auch Versuche mit gepulvertem Wolframerz, mit Scheelit ($CaWO_4$) und mit metallischem Wolfram angestellt, welche im wesentlichen dieselben Resultate gaben, nur dass das im Wolframerz enthaltene Mangan einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Legirungen ausübte, während die Kalkerde des Scheelits durch Verschlackung der vorhandenen Kieselsäure eine reinere Legirung lieferte.

Bernoulli kam nach diesen Versuchen zu dem übrigens irrigen Schlusse, dass der im Eisen chemisch gebundene Kohlenstoff nicht zur Reduction der Wolframsäure zu Metall hergegeben werde, sondern nur der mechanisch ausgeschiedene, und dass daher durch Zusammenschmelzen von grauen gusseisernen Drehspänen mit einer passenden Menge Wolframsäure direct ein Gussstahl von besonderer Härte erzeugt werden könne; dass ferner bei Anwendung weissen Eisens nur unter Zusatz von Kohle eine Legirung entstehe. Der Grund, dass bei Anwendung von grauem Gusseisen in Stücken kein Stahl erhalten werde, meinte er, sei der, dass

die Wolframsäure in diesem Falle nicht in innige Berührung mit dem mechanisch ausgeschiedenen Grafit treten könne, und bei dem Flüssigwerden des Eisens der vorher mechanisch beigemengte Kohlenstoff wieder chemisch aufgenommen, dadurch also der oxydirenden Einwirkung der Wolframsäure entzogen werde. Dies sollte auch durch die Analyse bestätigt werden, da sich beim Auflösen verschiedener Stücke der dargestellten Legirungen in Salzsäure ein intensiver Geruch nach Kohlenwasserstoff entwickelte, selbst wenn keine Kohle und mehr Wolframsäure zugesetzt worden war, als reducirt werden konnte; ein Beweis, dass ein Theil des Kohlenstoffs vom Eisen festgehalten wurde, trotzdem sich Wolframsäure als nicht reducirt verschlackt hatte.

Da beim Schmelzen der Kohlenstoff im Eisen gleichartig ist, so kann sich ein Unterschied zwischen Grafit und amorphem Kohlenstoff nicht geltend machen. Bernoulli hat den Einfluss des Siliciums im grauen Roheisen übersehen, welchem allein der Unterschied in den Ergebnissen zuzuschreiben ist.

Bernoulli hat die Ergebnisse seiner Analysen in folgender Tabelle zusammengestellt:

Angewandtes Eisen	Wolframsäurezusatz	Im Eisen enthaltener Kohlenstoff			In der Legirung enthaltener Kohlenstoff	Physikalische Eigenschaften der Legirungen
		mechanisch beigemengt	chemisch gebunden	Summe		
Graues Roheisen	0	3,19	0,92	4,11	—	
	5	—	—	—	1,02	Grau im Bruch, nicht schmiedbar
	15	—	—	—	0,93	Stahl
	25	—	—	—	0,91	Stahl
	60	—	—	—	0,94	Grau, sehr hart und fest, nicht schmiedbar
Spiegeleisen	0	—	5,19	5,19	—	
	5	—	—	—	5,18	Weiss, sehr hart und spröde
	15	—	—	—	5,09	
	25	—	—	—	4,92	
	60	—	—	—	4,93	
Gewöhnl. weisses Roheisen	0	—	3,91	3,91	—	
	5	—	—	—	3,70	Weiss, sehr hart und spröde
	15	—	—	—	3,81	
	60	—	—	—	3,75	

Im Jahre 1855 stellte Jakob zuerst im grossen versuchsweise wolframhaltigen Gussstahl dar, welcher bei einem äusserst feinen, muscheligen, seidenartigen Bruch grosse Dichte, Feinheit und Härte mit grosser Zähigkeit verband [1]).

Im Jahre 1857 erhielt Robert Oxland zu Plymouth ein Patent für Verbesserungen in der Darstellung von Legirungen oder Verbindungen, welche Wolframmetall enthalten, und das folgende ist ein Auszug aus der zugehörigen Beschreibung [2]). „Das aus Wolframmineral durch Kohle reducirte Wolframmetall wird mit Eisen im Hochofen gemischt, oder mit Roheisen im Kupolofen niedergeschmolzen. Es werden etwa 30 Proc. Wolframmetall zugesetzt. Die Legirung des Roheisens mit Wolfram lässt sich für metallurgische und andere Zwecke anwenden. Guten Gussstahl erhält man durch Schmelzung von $^1/_2$ bis 25 Proc. Wolframmetall mit Stahl. Auch lassen sich Legirungen von Eisen und Wolframmetall feinen und durch Cementation auf gewöhnliche Weise in Stahl überführen. Gefeintes Wolfram-Gusseisen verliert seine krystallinische Textur durch Hämmern im kalten Zustande.“

Die Anwendung des Wolframs bei der Gussstahlfabrikation erregte bald Aufmerksamkeit, namentlich in Oesterreich, wo Meyer in Leoben als derjenige genannt wird, welcher die Erfindung zuerst im grossen Maassstabe verwerthete [3]). Wolframstahl wurde als eine wichtige Erfindung angesehen, man fand ihn alles übertreffend an Feinkörnigkeit, gleichmässigem Gefüge, Härte, Zähigkeit, Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Er wurde insbesondere für verschiedene Arten Werkzeuge verwendet, z. B. für Meissel, Schneid- und Bohr-Instrumente, und man glaubte, dass derselbe, obschon etwas kostspieliger als der früher zu gleichem Zwecke verwendete Stahl, doch viermal so lange hielte. Auf der Versammlung von Berg- und Hüttenleuten zu Wien im Jahre 1858 wurde Wolframstahl in den verschiedensten Formen vorgelegt. Man hatte Schwerter daraus gefertigt, welche als Vollkommenheiten hinsichtlich der Beschaffenheit des Metalls angesehen wurden; denn sie waren scharf, hart, zähe und elastisch. Auf der Ausstellung in London 1862 waren zwar in der österreichischen und preussischen Abtheilung Wolframstahlproben vertreten, aber nicht in der Art, dass man daraus auf eine wirkliche Ausdehnung dieses Industriezweiges hätte schliessen können, dagegen hatten wieder die Pariser Ausstellungen von 1867 und 1889 einen erheblichen Fortschritt aufzuweisen, wenngleich der theure Preis stets eine allgemeine Anwendung der Wolframlegirungen hindern musste.

Es lässt sich indessen nicht leugnen, dass Proben, welche von Praktikern (z. B. den Maschinenfabrikanten Egells, Schwarzkopff, Wedding und Freund zu Berlin, den Bochumer und Remscheider Gussstahlfabrikanten und anderen) angestellt worden sind, äusserst günstige

---

[1]) Kerl, Handb. 3, S. 590. — [2]) A. D. 1857, 18. Dec., Nr. 3114. — [3]) Berg- und Hüttenm. Zeitung 1859, 18, S. 275.



Resultate bezüglich der Härte dieses Stahls lieferten, da sich mit Sticheln daraus gehärteter wolframfreier Stahl von gleichem Kohlenstoffgehalte drehen liess; aber trotzdem konnte er sich keine allgemeine Verbreitung verschaffen. Viel mochte zu der letzteren Thatsache der Umstand beitragen, dass mancherlei Betrug und Täuschung mit Stahl getrieben wurde, welcher, für Wolframstahl ausgegeben, doch keine Spur von Wolfram enthielt [1]). Der Grund hierfür liegt wohl in der verhältnissmässigen Seltenheit des Wolframminerals, welche dasselbe immer nur wenigen Fakrikanten zugänglich machte.

Die absolute Festigkeit des Wolframstahls scheint sehr bedeutend zu sein. Folgende Ergebnisse in dieser Hinsicht wurden in dem polytechnischen Institute zu Wien erhalten [2]):

Qualität des Stahls	Kleinster Querschnitt in Quadratmillimetern	Gewicht zur Zerreissung kg	Absolute Festigkeit kg auf 1 qmm
Wolframstahl	41,64	4256	102,2
Wolframstahl	40,25	4340	107,8
Wolframstahl	43,03	5040	117,1 {Das Zerreissen trat nicht im kleinsten Querschnitt ein.
Engl. Stahl, Huntsman .	38,17	3220	84,4
	43,03	3727	86,6
Reichraming-Stahl . . .	43,03	4838	112,4
	44,41	4676	105,3
	45,58	4200	92,1

Siewert hat folgende Analysen von Wolframstahl, welcher theils zu Wien, theils auf den Bochumer Gussstahlwerken hergestellt worden war, veröffentlicht [3]):

Nr. 1 war aus Wien, Nr. 2 bis 6 von Bochum. In keinem wurde mit Sicherheit Silicium entdeckt.

	1	2	3	4	5	6
Eisen . . .	—	—	95,85	—	96,37	—
Wolfram . .	1,05	2,84	3,05	—	2,71	—
Mangan . .	—	—	Spuren	—	Spuren	—
Kohlenstoff .	—	—	—	1,04	—	1,03

Sauerwein untersuchte Wolframstahl aus Döhlen bei Dresden [4]). Nr. 7 war die härteste Sorte von einem sehr schönen, feinkörnigen, hell-

[1]) Vergl. Wagner, Jahresber. 1860, S. 85. — [2]) Revue universelle des Mines etc. 1860, p. 88. — [3]) Jahresbericht (Liebig u. Kopp) 1860, S. 690. — [4]) Polyt. Centralblatt 1864, S. 487.

grauen Bruch; Nr. 8, als gewöhnlicher Wolframstahl bezeichnet, hatte einen Bruch von etwas gröberem Korn, war bedeutend weicher, so dass er sich leicht mit einer Feile bearbeiten liess, und so zähe, dass er sehr weit angefeilt werden musste, um ein Stück für die Analyse abschlagen zu können.

	7			8
	erste Bestimmung	zweite Bestimmung	Mittel	
Wolfram (Proc.)	4,5	5	4,75	0,9

Rammelsberg fand in einem Wolframstahl von Bochum:

Wolfram	0,65 Proc.
Kohlenstoff	7,43 „ [1]).

Es sind folgende Vorschriften zur Darstellung und für den Gebrauch des Wolframs gegeben worden. Das Wolframerz wird schwach geröstet, dann mit verdünnten Säuren behandelt und hierauf mit Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise werden Schwefel und Arsenik entfernt. Der trockene Rückstand wird 24 Stunden lang in kohlengefütterten Tiegeln stark erhitzt, wobei sich, wie man annimmt, Kohlenstoffverbindungen des Eisens und Mangans bilden, während die Wolframsäure zu Metall reducirt wird. Man erhält eine schwach gesinterte Masse von dunkler Farbe und einem hohen specifischen Gewicht. Hiervon werden $^1/_2$ bis 25 Proc. zum Stahl vor dem Schmelzen gefügt [2]).

Robert Mushet hat ein Patent auf den Gebrauch des Wolframs in verschiedenen Formen zur Darstellung von Gussstahl genommen [3]):

Wolfram, Wolframsäure, Oxyde oder Erze des Wolframs sind alle von demselben in sein Privilegium einbegriffen worden; Wolfram wird aber vorgezogen wegen der geringeren Kosten und des die Schmelzung erleichternden Mangangehaltes. Das Erz soll erst fein pulverisirt, dann, wenn es 70 oder 75 Proc. Wolframsäure oder 60 Proc. Wolframmetall enthält, mit einem gleichen Gewicht geschmolzenen Pechs gemischt und auf eine vorher angefeuchtete Steinplatte ausgegossen werden. Es wird empfohlen, die Materialien nach folgenden Gewichtsverhältnissen in gewöhnlichen Tiegeln zu schmelzen und in Formen auszugiessen:

Cementstahl 46 kg, Wolfram und Pech 1 kg; oder: schwedisches Stabeisen 44 kg, Holzkohlenstückchen $^1/_2$ kg, Wolfram und Pech 1 kg bis 4 kg; oder: Puddelstahl 48 kg, Holzkohlenstückchen 160 g, Wolfram und Pech 1 kg. Das Eisen oder der Stahl muss in kleinen Stücken angewendet werden. Man kann die Härte der Legirung vermehren

---

1) Chem. Metall., S. 187. — 2) Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1860, 19, S. 27. — 3) Siehe Abridgments of Specifications relating to Metals and Alloys, 1861, p. 407. Der Titel des Patentes ist: „An improvement or improvements in the manufacture of cast-steel.“ A. D. 1859: Januar 12, Nr. 101; Febr. 24, Nr. 500 und Nr. 501; März 18, Nr. 690 und Nr. 691. A. D. 1861: Juli 19, Nr. 1817.

durch Anwendung von mehr kohlenhaltiger Substanz oder weniger Wolfram.

Caron[1]) hat über die Eigenschaften, welche kleine Zusätze von Wolfram dem Eisen ertheilen, folgendes veröffentlicht: Stahl erhält durch Einschmelzen mit reducirtem Wolfram grössere Härte und besonders grössere Zähigkeit, Eigenschaften, die sich schon bei einem Zusatz von 1 bis 2 Proc. herausstellten. Guter Cementstahl gab beim Einschmelzen mit 5 Proc. Wolfram ein Metall von ungewöhnlicher Härte, welche durch Abschrecken so erhöht wurde, dass sie der des härtesten weissen Roheisens gleich kam. Durch Zusammenschmelzen von 200 Thln. Cementstahl, 800 Thln. Stabeisen und 20 Thln. reducirtem Wolfram in einem Thontiegel bei einer sehr hohen Temperatur erhält man weichen (beim Härten nur zäher werdenden) Gussstahl, der sich in der Kälte zu Röhren von beliebiger Wandstärke ausziehen lässt. Zaine, welche durch Guss der Legirung in angewärmte gusseiserne Formen erhalten wurden, liessen sich ohne Schwierigkeit schmieden und, selbst bis zur gehörigen Weissglut angewärmt, schweissen. Der Bruch des getemperten Metalles war von feinem, glänzendem Korn, zeigte aber keine Sehnen; nach dem Härten war das Korn seidenartig und moirirt geworden. Der grössere Theil des Wolframs scheint in die Schlacke zu gehen, da Caron in dem von ihm dargestellten harten Stahl nur 0,28 Proc., in einem vorzüglichen weichen 0,23 Proc. Wolfram fand.

Auch Roheisen erhält nach Versuchen von Tresca durch einen Wolframgehalt von 0,125 bis 1 Proc. grössere Härte und Zähigkeit; es zeigte sich von gleichmässigem, feinem Korn mit graulicher Farbe. Ebenso fand Le Guen[2]), dass graues Roheisen durch Einschmelzen mit kleinen Mengen gepulverten Wolframerzes grössere Zähigkeit und Härte annahm, deren Maximum bei einem Zusatze von 2,5 Proc. erreicht wurde, während bei höherem Zusatz zwar die Härte wuchs, aber die Zähigkeit abnahm.

Neuere Untersuchungen.

Wegen des hohen Schmelzpunktes der Wolframlegirungen geht man selten über 40 Proc. Wolfram hinaus; schon diese Legirung lässt sich nur im Tiegel erzeugen; auf der Pariser Ausstellung 1889 waren Ferrowolframe mit 43 bis 45 Proc. Wolfram vertreten. Die Legirungen, welche im Hochofen gewonnen werden, sind viel geringhaltiger, z. B. nach Kerpely[3]) eine von Terrenoire:

Wolfram	24,25 Proc.
Eisen	30,00 „

[1]) Will, Jahresber. 1863, S. 734; Dingler's Polyt. Journ. 172, S. 43. — [2]) Compt. rend. 56, p. 593. — [3]) Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 263.

Mangan	. . . . . .	41,50 Proc.
Kohle	. . . .	5,65 „
Phosphor	. . . . . .	0,14 „

Mangan ist fast stets im Wolframeisen, weil das Material, aus dem es der Regel nach reducirt wird [Wolframit = $(Fe, Mn) WO_4$], manganhaltig ist.

Die wolframreichen Legirungen sind weiss im Bruche, sehr hart und spröde. Ledebur nimmt an, dass Wolfram dem Stahl in gleicher Menge eine grössere Härte ertheile als Chrom [1]), so dass, während der Chromgehalt des Chromstahls selten über 1 Proc. hinausgehe, Wolframstahl 2 bis 5 Proc. enthalten müsse, selbst bis auf 9 Proc. gehe. Er führt ohne genaue Angabe der Härtegrade folgende Analysen an:

Herkunft	Analytiker	Kohlenstoff	Silicium	Wolfram	Mangan
Bochum	Ledebur . . .	1,43	0,19	1,94	0,44
Steiermark . . .	Ledebur . . .	1,20	0,21	6,45	0,35
England	Ledebur . . .	1,70	0,82	8,25	1,26
England	Gintl	0,38	0,76	8,74	2,48
England	Heeren	0,42	0,76	8,81	2,57

Es wird nur mitgetheilt, dass die drei letzten Stahlarten selbst im ungehärteten Zustande ohne Schwierigkeit Glas ritzen und nicht von der Feile angegriffen werden.

Howe glaubt dagegen, dass Chrom gleiche Härte hervorrufen könne, wie Wolfram.

Wolframstahl behält seine Schmiedbarkeit in der Wärme bis über 10 Proc. Gehalt bei, ist aber sehr spröde und äusserst empfindlich gegen Stoss in der Kälte. Am besten schmiedbar ist er zwischen Kirschroth- und Dunkelgelbhitze. Schweissbarkeit fehlt dem Wolframstahl ebenso wie Härtbarkeit. Nach dem Härten ist der Regel nach wolframreicher Stahl genau so hart wie ungehärteter; er theilt diese Eigenschaft mit dem Manganstahl, nicht aber mit dem Chromstahl [2]).

Die Zerreissfestigkeit nimmt nach Ledebur bis zu einer gewissen Menge des Wolframgehaltes beträchtlich zu. Der steyerische Stahl, dessen Analyse mitgetheilt wurde, hatte bei 6,45 Proc. Wolfram 134 kg Festigkeit auf 1 qmm bei nur 0,75 Proc. Dehnung.

Wolframstahl soll den Magnetismus vorzüglich zurückhalten [3]):

[1]) Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 263. — [2]) Vergl. S. 383. — [3]) Howe, a. a. O. S. 261.



Vergleich zwischen den kohlenstoffhaltigen Legirungen von Eisen mit Mangan, Silicium, Chrom und Wolfram.

Ein Vergleich derjenigen Legirungen von Eisen mit Mangan, Silicium, Chrom und Wolfram, welche deshalb hergestellt werden, um sich durch bessere Eigenschaften auszuzeichnen, als sie ein allein kohlenstoffhaltiges Eisen besitzt, ergiebt folgendes:

1. Kohlenstoffgehalt.

Das Maximum d. Kohlenstoffgehaltes ist in den	Manganlegirungen	7 Proc.
„ „ „ „ „ „ „	Siliciumlegirungen	5 „
„ „ „ „ „ „ „	Chromlegirungen	12 „
„ „ „ „ „ „ „	Wolframlegirungen	5 „

Die günstigsten Mengen des Kohlenstoffgehaltes für schmiedbares Eisen sind:

Für Manganlegirungen	bei 14,0 Proc.	Mangan . .	1,0 Proc.	Kohlenstoff
„ Siliciumlegirungen	„ 1,5 „	Silicium $<$	0,2 „	„
„ Chromlegirungen	„ 1,5 „	Chrom . .	1,0 „	„
„ Wolframlegirungen	„ 2,0 „	Wolfram .	0,4 „	„

2. Härte und Härtbarkeit.

Die Härte wächst bei allen Legirungen mit der Menge des Legirungsmetalls und mit dem Kohlenstoffgehalte, und ist bei gleichem Kohlenstoffgehalte grösser als wenn das Legirungsmetall fehlte.

Die Härtbarkeit wird bei gleichem Kohlenstoffgehalte mit wachsendem Siliciumgehalte geringer, steht bei Wolfram mit dem Kohlenstoffgehalte im Verhältnisse und ist bei Mangan und Chrom etwas grösser als dem Kohlenstoffgehalte entspricht, wenn die Mengen der Legirungsmetalle gering sind; bei grossem Gehalte findet sich bei Wolfram und Mangan nach dem Härten keine Zunahme der Härte, bei Silicium eine Annahme, bei Chrom tritt Zerfallen ein.

Molybdän.

Nach Berthier sind die Legirungen des Molybdäns und Eisens denen des Wolframs und Eisens ganz analog. Er beschreibt eine Legi-

rung des Eisens mit 2 Proc. Molybdän als schmelzbar, weisser als Eisen, ausserordentlich hart, spröde, aber fest, uneben und körnig im Bruch [1]).

Berzelius giebt an, dass eine Legirung von gleichen Gewichtstheilen Eisen und Molybdän hart, spröde, von bläulichgrauer Farbe, schmelzbar vor dem Löthrohr und körnig im Bruche ist; ferner, dass eine Legirung von einem Gewichtstheil Eisen und zwei Theilen Molybdän spröde, hellgrau, unschmelzbar vor dem Löthrohr, feinkörnig im Bruche ist und vom Magneten angezogen wird [2]).

Eisen und Vanadium.

Vanadium wurde von Sefström bei der Analyse des wohlbekannten Taberger Eisens entdeckt, welches übrigens nach Berzelius die weichste aller schwedischen Eisensorten ist [3]).

Aus der Lösung mehrerer Kilogramme dieses Eisens wurden kaum $1\frac{1}{2}$ g Vanadium erhalten, wogegen in den Schlacken des Holzkohlenfeuers, in welchem es dargestellt worden war, eine weit grössere Menge nachgewiesen wurde. Es scheint weiter keine Untersuchung über den Einfluss dieses Metalls auf Eisen, Stahl und Roheisen angestellt worden zu sein.

Eisen und Tantal.

Nach Berzelius vereinigt sich Eisen leicht mit Tantal, wenn Tantalsäure mit Eisenfeilspänen im kohlengefütterten Tiegel erhitzt wird. Die Legirung ist hart genug, um Glas zu ritzen. Sie besitzt nicht die geringste Dehnbarkeit, und ist doch schwierig zu zerbrechen; die Farbe des Pulvers ist dunkelbraun. Säuren lösen sie theilweise auf und lassen metallisches Tantal in Pulverform zurück [4]).

---

[1]) Tr. des Ess. 2, p. 215. — [2]) Tr. 2, p. 706. — [3]) Berzelius, Jahresbericht 1832, 11, S. 97. — [4]) Tr. 2, p. 707.

NEUNZEHNTER ABSCHNITT.

EINFLUSS DER EDELMETALLE

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Die **Edelmetalle** ertheilen dem kohlenstoffhaltigen Eisen keine einzige Eigenschaft, welche dessen Brauchbarkeit auch nur in einem einigermaassen dem Werthe jener Metalle entsprechenden Verhältnisse erhöht.

Dem entsprechend hat man auch nur wenige neuere Untersuchungen über den Einfluss der Edelmetalle auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens angestellt.

Eisen und Quecksilber.

Quecksilber wirkt nicht im geringsten, weder im kalten, noch heissen Zustande auf Eisen ein. Es sind verschiedene indirecte Wege beschrieben worden, um Eisen mit Quecksilber zu amalgamiren, aber bei vielen derselben ist es zweifelhaft, ob sich wirkliches Amalgam bildete. Durch die Vermittelung eines dritten Metalls wird die Tendenz des Quecksilbers zur Amalgambildung befördert. Wenn z. B. ein Stück Eisen mit vollständig gereinigter Oberfläche in ein Kaliumamalgam getaucht wird, so wird seine Oberfläche von dem fest anhängenden Amalgam überzogen; aber das Quecksilber scheidet sich ab, sobald das Kalium durch Einwirkung der atmosphärischen Luft oxydirt wird, und lässt das Eisen so blank, wie vor der Operation zurück [1]).

Joulé beschrieb ein entschiedenes Amalgam, dessen Zusammensetzung der Formel Fe + Hg entsprechen soll. Er stellte es durch Elektrolyse einer Eisenlösung dar, wobei Quecksilber als negative Polplatte diente. Das überschüssige Quecksilber liess sich in einem besonders vorgerichteten Apparat unter einem Drucke von etwa 8500 kg auf ein Quadratmillimeter [2]) austreiben.

Das durch Elektrolyse erhaltene Amalgam ist je nach seinem Eisengehalt, welcher von der Dauer und der Intensität des Stromes abhängig ist, flüssig oder fest, krystallinisch und metallglänzend. Zehn dargestellte Amalgame zeigten auf 100 Thle. Quecksilber 0,143, 1,39, 2,97, 11,8,

---

[1]) **Berzelius**, Tr. **2**, p. 708. — [2]) Brit. Assoc. Rep. Edinburgh 1850. Transactions of the Sections, p. 55.

18,3, 47,5, 127,6, 14,74, 79 und 103,2 Thle. Eisen, das erste und zweite war flüssig, das dritte halbflüssig, das vierte weich, das fünfte fest, von grauweisser Farbe, das sechste fest und metallglänzend, das siebente zerreiblich, das achte bestand in Krystallen von vollkommenem Metallglanz, die bei dem Auspressen des halbflüssigen dritten Amalgams zurückblieben, das neunte und zehnte war sehr hart, schwarz und anscheinend fast völlig zersetzt und wurde aus dem dritten durch Anwendung eines sehr hohen Druckes erhalten. — Alle diese Amalgame sind magnetisch. Sie zersetzen sich nach einiger Zeit, besonders unter dem Einfluss starker Erschütterungen, wobei das Eisen sich in Pulverform auf dem Quecksilber abscheidet. Werden sie bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, so verbrennt das Eisen unter Funkensprühen und hinterlässt eine harte Masse von Oxyd [1]).

Schönbein stellte Eisenamalgam dar, indem er eine concentrirte Eisenchlorürlösung mit Quecksilber, welches 1 Proc. Natrium enthielt, zusammenrieb. Das hierdurch gebildete dickliche Eisenamalgam muss so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis es vollkommen rein ist [2]).

Nach Böttger lässt sich ein reines, stark magnetisches Eisenamalgam erhalten, wenn man in einem Porzellanmörser 2 Gewichtstheile krystallisirten Quecksilberchlorids und 1 Theil fein vertheilten Eisens innig zusammenreibt, unter Hinzufügung von 2 Theilen kalten Wassers unter stetigem Umrühren und ferner von einigen Tropfen Quecksilber im Augenblick, wenn sich starke Hitze entwickelt [3]).

Cailletet giebt an, dass Eisen sich oberflächlich amalgamiren lässt durch Einwirkung von Ammonium- oder Natriumamalgam, oder wenn es, in angesäuertes Wasser eingetaucht, in Berührung mit Quecksilber steht, welches den negativen Pol einer galvanischen Batterie bildet [4]).

Crookes giebt folgendes über diesen Gegenstand an: Wird krystallisirtes Natriumamalgam mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bedeckt, so tauscht das Eisen in Verlauf von ein bis zwei Stunden seinen Platz mit dem Natrium unter Bildung von Eisenamalgam um. Dies wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche alles etwa zurückgebliebene Natrium auszieht, gründlich ausgewaschen, so dass reines Eisenamalgam zurückbleibt in Gestalt einer weichen, sich schmierig anfühlenden Masse von der Consistenz der Butter, deren Farbe die Mitte zwischen der des Quecksilbers und der des Eisens hält. Es scheint dieser Stoff indessen eine Mischung von festem Amalgam und Quecksilber zu sein; denn drückt man denselben durch Sämischleder, so bleibt ein fester, stahlgrauer, krystallinischer Klumpen zurück, welcher bei der Analyse einen Gehalt von 12,77 Proc. Eisen ergab, während der Formel $FeHg_2$ 12,28 Proc. entsprechen würden. Wird dieses feste Eisenamalgam mit den Fingern in der flachen Hand geknetet, so wird es all-

[1]) Will, Jahresbericht 1863, S. 280. — [2]) Jahresbericht, L. u. K. 1861, S. 95. — [3]) Jahresbericht, L. u. K. 1857, S. 224. — [4]) Ebend. S. 249.

mählich unangenehm heiss, trennt sich darauf bald in Kügelchen metallischen Quecksilbers und schwarzen pulverförmigen Eisens. Dieselbe Zersetzung findet, wenn auch langsamer, statt, sobald das feste Eisenamalgam der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt, wobei das Quecksilber ab und zu in mehr als centimeterlangen Strahlen ausgeworfen wird. Die Hitze, welche sich entwickelt, kann nicht von der Oxydation des Eisens herrühren, da dieselbe Veränderung unter Ausscheidung desselben schwarzen Pulvers stattfindet, wenn das Amalgam hermetisch in einer Erdöl enthaltenden Röhre verschlossen wird. Sowohl das feste und das flüssige Amalgam, als auch das aus ersterem ausgepresste Quecksilber ist stark magnetisch. In allen diesen Producten oxydirt sich das Eisen an der atmosphärischen Luft allmählich und bekleidet den Stoff mit einem Ueberzuge rothen Oxydes. Ist das Amalgam von butteriger oder noch weicherer Consistenz, so scheint es sich freiwillig nicht zu zersetzen.

Eisen und Silber.

Wie in den meisten bisher behandelten Fällen, so sind auch bezüglich der Legirungen des Eisens und Silbers die Ansichten der älteren Metallurgen sehr aus einander gehend, da einige behaupten, beide Metalle vereinigten sich leicht und vollkommen durch Schmelzung, andere, Eisen und Silber nähmen nur sehr geringe Mengen von einander auf. Nach Coulomb kann Silber nur $^1/_{150}$ an Eisen zurückbehalten, nach Morveau Eisen nicht mehr als $^1/_{80}$ an Silber [1]). Der erste dieser Beobachter fand, dass Silber mit nur $^1/_{320}$ an Eisen auf die Magnetnadel einwirkte, und dass Silber, welches aus Hornsilber (geschmolzenem AgCl) reducirt war, selbst dann noch die Magnetnadel beunruhigte, wenn es nur einen Theil Eisen auf etwa 133119 Theile Silber enthielt. Grosse schmiedeiserne Tiegel werden viele Jahre lang für Silberschmelzungen angewendet, und das beweist hinreichend, dass bei der Temperatur des geschmolzenen Silbers keine ausgesprochene Verwandtschaft zwischen beiden Metallen bestehen könne.

Karsten stellte einen Frischversuch im grossen in Oberschlesien an, bei welchem dem zu verfrischenden Roheisen anderthalb Procent feinen 16löthigen Silbers zugesetzt wurden. Es ergab sich, dass das Eisen beträchtlich an Güte verlor. Aus den Anlaufkolben erhob sich, sowie sie aus dem Feuer genommen wurden, ein bläulichgrüner Dampf, der auch beim Schmieden, so lange sich das Eisen in weisswarmer Hitze befand, fortdauerte. Das Anlaufen ging gut von statten; der Deul war auch recht gar gefrischt, jedoch schmiedete sich das Eisen schlecht, und wurde sehr unganz und schieferig. Die Stäbe bekamen stellenweise sehr viele und grosse Kantenbrüche und verhielten sich fast ganz wie roth-

[1]) Karsten 1, S. 491.

brüchiges Eisen, da sie beim Probiren im kalten Zustande sehr zähe waren. Durch die Analyse wurden 0,034 Proc. Silber im Eisen ermittelt. Das Silber zeigte hiernach dieselbe Wirkung auf das Eisen, wie der Schwefel, wenngleich in einem etwas weniger ausgezeichneten Grade.

Longmaid hat im Jahre 1861 ein Patent auf Legirungen von Eisen mit in der That homöopathischen Mengen Silber erhalten [1]). Die Silbermenge soll, nach dem Patentinhaber, niemals 10 Unzen auf die Tonne Eisen, d. h. 0,0306 Proc., überschreiten; aber im allgemeinen zieht er es vor, nicht mehr als 1 bis 2 Unzen, d. h. 0,0031 bis 0,0061 Proc., anzuwenden, und den Zusatz nur dann zu erhöhen, wenn das Eisen fester und geschmeidiger werden soll oder fähiger zur Umwandlung in Stahl. Das Silber soll während des Feinens oder Puddelns zugeschlagen werden. Longmaid will eine entschiedene Vervollkommnung in der Eisenerzeugung schon bei Anwendung von weniger als einer Unze oder 0,0031 Proc. Silber entdeckt haben. Er gesteht, dass er zwar wisse, man habe schon vor ihm Silber mit Eisen zu legiren versucht, behauptet aber, man habe stets zu grosse Mengen Silber angewendet und dadurch das Auftreten der verbesserten Eigenschaften des Eisens verhindert; denn das Silber habe in diesem Falle nicht in eine so enge chemische Verbindung mit dem Eisen eintreten können, wie solche erzielt werde bei Anwendung sehr geringer Silberquantitäten.

In der Praxis hat Longmaid's Patent natürlich nirgends Eingang gefunden. Wenn man annimmt, dass der Patentinhaber wirklich durch praktische Versuche zu seinen Schlüssen geführt worden ist, so beweist dies nur, wie schwierig es ist, aus dem Erfolge verschiedener Sätze im Puddelofen auf das Material zu schliessen. Ein wenig mehr Aufmerksamkeit, etwas geschicktere Arbeit ändern oft vollständig trotz derselben Materialien die Ergebnisse zweier auf einander folgender in demselben Ofen von demselben Arbeiter ausgeführter Sätze, und da in den meisten Fällen bei derartigen Proben, wie die vorliegende, der Arbeiter unter Aufsicht arbeitet, so lässt sich im allgemeinen ein besserer Erfolg erwarten. Zur Glaubwürdigkeit solcher Proben gehört vor allem die Unparteilichkeit eines nur für die Wissenschaft oder den allgemeinen Nutzen arbeitenden Mannes, frei von dem Interesse, welches ein nur seinen eigenen Vortheil verfolgender Patentjäger zu haben pflegt.

Faraday und Stodart schmolzen Silber und Stahl zusammen und erhielten folgende Ergebnisse [2]): Wenn eine Mischung dieser Metalle lange im geschmolzenen Zustande erhalten wird, so scheint sich eine vollständige Legirung zu bilden; aber beim Erstarren erscheinen Kügelchen reinen Silbers an der Oberfläche des Königs, welche aus dem Inneren ausgepresst werden.

Wenn ein geschmiedeter Stab dieses Metalls mit verdünnter Schwefel-

[1]) A. D. 1861, July 24th., Nr. 1863. — [2]) Quarterly Journal of Science, Literature, and the Arts 1820, 9, p. 325.

säure behandelt wird, so erscheint das Silber fadenartig durch die Masse verzweigt, und das Ganze hat das Aussehen von Bündeln aus Silber- und Stahlfasern, gleichsam als wären beide zusammengeschweisst. Die Fasern sind zuweilen $1/_8$ Zoll lang. Nach lange andauernder, starker Erhitzung wurden nicht nur die Tiegelwände, sondern häufig auch der Deckel des Tiegels mit einem feinen Thau von ganz kleinen Silberkügelchen beschlagen. Silber und Stahl wurden in verschiedenen Verhältnissen, wie folgt, zusammengeschmolzen:

1. Ein Theil Silber und 160 Theile Stahl. Die Metallkönige waren ganz gleichartig aus Bündeln von Stahl- und Silberfasern zusammengesetzt, auch schieden sich beim Erstarren Silberkügelchen aus, welche sich auf der Oberfläche des Königs ansammelten. Beim Ausschmieden des letzteren sonderten sich noch mehr Silberkügelchen ab. Die ausgeschmiedeten kleinen Barren oxydirten sich sehr schnell an feuchter Luft.

2. Ein Theil Silber und 200 Theile Stahl. Silberbündel und ausgepresste Silberkügelchen zeigten sich reichlich.

3. Bei Anwendung von einem Theil Silber und 300 Theilen Stahl verminderten sich die Silberfäden etwas, aber waren selbst noch

4. bei dem Product aus einem Theil Silber und 400 Theilen Stahl vorhanden.

5. Als endlich ein Theil Silber mit 500 Theilen Stahl zusammengeschmolzen wurde, entstand ein Metallkönig, auf dessen Oberfläche keine Silberkügelchen mehr zum Vorschein kamen, noch zeigte sich Silberthau an den Wandungen oder dem Deckel des Tiegels. Nach dem Ausschmieden und Beizen mit Säuren fanden sich, auch bei der stärksten Vergrösserung, keine Silberfäden mehr in der Legirung. Das Metall, obschon sehr hart, liess sich ausgezeichnet gut schmieden und wurde als „entschieden besser als der allerbeste Stahl“ bezeichnet. Diese Güte wurde der chemischen Verbindung einer sehr geringen Menge Silber zugeschrieben, welche man allerdings in jedem Theile des Stabes fand. Es wurde nun ein Versuch in grösserem Maassstabe gemacht, indem man 4 kg sehr guten indischen Stahls mit $1/_{500}$ Gew.-Thl. reinen Silbers zusammenschmolz. Das Product zeigte an der Oberfläche sowohl als im Bruche ein vorzügliches Ansehen; es war nach dem Härten angeblich härter als der beste Gussstahl, selbst härter als indischer Wootz, und zeigte durchaus keine Neigung, Risse zu erhalten, weder beim Hämmern noch beim Härten [1]).

Ferner wurde versucht, Stahl und Silber durch Cementation zu legiren, aber ohne Erfolg. Ein kleines Stück Stahl in Blattsilber (nach dem Verhältniss von 160:1) gehüllt, wurde in einen Tiegel gethan, der dann mit gestossenem grünen Glas gefüllt und drei Stunden lang in Weissglut erhalten wurde. Das Silber war zwar geschmolzen und haftete an dem Stahl; verbunden hatten sich beide aber nicht.

---

[1]) Phil. Trans. 1822, p. 257.

Stodart und Faraday empfehlen, überall, wo es auf vorzügliche Güte des Stahls ankomme, sich einer Legirung mit Silber zu bedienen; dieses mit anderen Erfahrungen so gänzlich im Widerspruch stehende Resultat schreibt Karsten, und sicherlich mit Recht, dem Umstande zu, dass jene Experimentatoren überhaupt keine Verbindung des Silbers mit Stahl, sondern nur eine Beimengung von etwas Silber zum Stahl zu Stande gebracht haben [1]).

Billings [2]) fügte 0,5 Proc. Silber geschmolzenem Flusseisen zu, fand aber nur Spuren im erstarrten Blocke, dagegen viel Kügelchen an der Oberfläche.

Man darf daher mit Bestimmtheit annehmen, dass Eisen-Silberlegirungen nicht darzustellen sind, und dass die mechanischen Mischungen zwischen beiden Metallen keine für die Technik brauchbaren Eigenschaften zeigen.

Eisen und Gold.

Gold und Eisen lassen sich leicht legiren. Früher glaubte man, dass die Geschmeidigkeit und Schmiedbarkeit des Goldes durch Zusatz selbst einer sehr geringen Menge Eisen sehr vermindert, wenn nicht gar zerstört werde, bis Hatchett durch die folgenden Versuche bewies, dass diese Ansicht irrig sei [3]).

1. Feingold wurde mit 8,3 Proc. reinen Eisendrahtes geschmolzen und das Ganze, nachdem es gut vermischt war, in einer gefetteten Eisenform zu einem Barren ausgegossen. Die Legirung hatte eine blassgelblichgraue Farbe, welche sich dem Mattweissen näherte; sie war sehr dehnbar und konnte ohne Schwierigkeit aus der Dicke von 2,5 cm auf die eines Goldstücks ausgewalzt werden; sie liess sich leicht zu Münzscheiben ausstanzen, welche mit grösster Leichtigkeit ohne vorheriges Glühen geprägt werden konnten.

2. Feingold wurde mit 8,3 Proc. Gussstahl in Gestalt dünnen Bleches legirt, indem letzteres zu dem eingeschmolzenen Golde gesetzt ward. Die Legirung glich in allen Beziehungen der vorigen.

3. Feingold wurde mit 8,3 Proc. Gusseisen in Form von Nägeln geschmolzen; der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt; die erhaltene Legirung zeigte dieselbe Beschaffenheit wie die vorige.

Hieraus schloss Hatchett, dass Gold, mit Schmiedeisen, Stahl und Gusseisen im Verhältniss von 22 Theilen Gold auf 2 Theile eines dieser Stoffe legirt, weder spröder noch härter werde, da es sich ohne vorheriges Ausglühen hämmern, walzen und stanzen lasse.

Nach Faraday und Stodart bildet Gold eine gute Legirung mit Stahl [4]). Uebrigens machten diese Experimentatoren keine Versuche im

1) Eisenhüttenkunde 1, S. 495. — 2) Howe, Engineer. and Mining Journal 1887, 2, p. 332. — 3) Phil. Trans. 1803, p. 37. — 4) Quarterly Journ. a. c., p. 329.

grossen Maassstabe und waren bezüglich des Werthes der Legirung unentschieden. Das specifische Gewicht einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 1 Proc. Gold fanden sie zu 7,870.

Keineswegs vermehrt ein Zusatz von Gold den Werth des Eisens im Verhältnisse zum Werthe des Goldes.

Eisen und Platin.

Eisen und Platin legiren sich offenbar gut, wie jeder Chemiker weiss, der das Unglück hatte, dass sich beim Erhitzen einer eisenhaltigen Verbindung im Platintiegel Eisen durch irgend einen Zufall reducirte. Das Eisen verbindet sich so fest mit dem Platin, dass sich alle Versuche, es durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure oder Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat zu entfernen, meistens als vergeblich erweisen. Es lässt sich zwar durch solche Behandlung wieder eine vollkommen blanke Oberfläche erzielen; aber erhitzt man den Tiegel von neuem zur Rothglut, so giebt sich die Gegenwart des Eisens durch Schwärzung des betreffenden Theils im Inneren kund. Dass übrigens für Eisenhüttenleute die Kenntniss der Einwirkung des Eisens auf Platin nicht ganz unwichtig ist, beweist die Thatsache, dass vor allerdings längerer Zeit ein englischer Stahlfabrikant in einem veröffentlichten Aufsatze über Eisen die Möglichkeit darlegte, Platin statt des Eisens als Boden der Puddelöfen anzuwenden [1])!

Nach Faraday's und Stodart's Beobachtungen legiren sich Stahl und Platin gut in allen Verhältnissen, und schmilzt Platin in Berührung mit Stahl bei einer Temperatur, bei welcher Stahl allein noch nicht in den flüssigen Aggregatzustand übergeht [2]): Diese Experimentatoren erhielten folgende Resultate:

1. 50 Theile Stahl und 50 Theile Platin. Die Legirung wird als prachtvoll im Aeussern beschrieben, von der schönsten Farbe, welche zur Anwendung für Spiegel gedacht werden kann; sie nimmt eine hohe Politur an, ist schmiedbar, läuft nicht an und hat ein specif. Gewicht von 9,862.

2. 20 Theile Stahl und 90 Theile Platin. Die Legirung war vollkommen; sie liess sich schmieden, zeigte keine Neigung zum Anlaufen und hatte ein specif. Gewicht von 15,88.

---

[1]) Extracts from Miscellaneous Observations on the Manufacture of iron etc., d. h. Auszüge aus verschiedenen Beobachtungen über die Eisenerzeugung etc. Von Richard Solly, auf den Leadbrook-Eisenwerken in Staffordshire und zu Sheffield. Ein Aufsatz, gelesen vor der Geologischen und Polytechnischen Gesellschaft des West-Riding-Districtes in Yorkshire, in welchem es heisst: Platin wird wahrscheinlich dem (oben genannten) Zweck entsprechen, falls es in hinreichenden Mengen vorkommen und billig genug werden sollte.

[2]) Quarterly Journ. a. cit.



3. 80 Theile Stahl und 10 Theile Platin. Ein vortreffliches Metallgemisch erfolgte. Es wurde geschliffen und fein polirt, war aber wegen des feinen Damastes auf der Oberfläche für Spiegel nicht geeignete. Diese Legirung zeigte, nachdem sie viele Monate an der Luft gelegen hatte, nicht ein Fleckchen an ihrer Oberfläche, während eine aus denselben Gewichtsmengen Stahl und Nickel bestehende Legirung unter gleichen Bedingungen mit Rost bedeckt worden war. Das specifische Gewicht des mit 10 Proc. Platin legirten Stahls war = 8,100, das einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 1,5 Proc. Platin = 7,732.

Es wurden ferner Drähte von Stahl und Platin von ziemlich gleichem Durchmesser zusammengepackt. Man fand, dass sie vollkommen und mit derselben Leichtigkeit wie Stahl und Eisen schweissten. Als man Säuren schwach auf die polirte Oberfläche eines so hergestellten und ausgeschmiedeten Stabes einwirken liess, zeigte sich eine prachtvolle Damascirung von dunklen und weissen Wolken. Einige der grössten Wolken schienen von einer Legirung beider Metalle infolge von Cementation herzurühren.

Versuche in grösserem Maassstabe wurden zu Sheffield unter Leitung von Faraday und Stodart angestellt.

Zehn Pfund guten indischen Stahls wurden mit $^1/_{100}$ Platinschwamm geschmolzen. Die erzeugten Stäbe zeichneten sich durch Glätte der Oberfläche und schönen Bruch aus. Die Legirung war weniger hart, aber viel zäher als eine Legirung von Stahl mit $^1/_{500}$ Silber. Sie wird stark von verdünnter Schwefelsäure angegriffen[1]). Wenn ein Stück Stahl und ein Stück dieser Platinlegirung in eben dieselbe verdünnte Schwefelsäure gleiche Zeit eingetaucht werden, so entwickelt dieses einige hundert Male mehr Gas als jenes. Diese Eigenschaft erhält der Stahl schon durch Legirung mit sehr geringen Mengen Platin. So vermehrt $^1/_{400}$ schon die Reaction stark; bei $^1/_{200}$ und $^1/_{100}$ ist sie ausnehmend kräftig; dagegen ist sie bei 10 Proc. durchaus nicht sehr heftig, bei 50 Proc. endlich nicht stärker als bei Stahl allein, und eine Legirung von 90 Thln. Platin und 20 Thln. Eisen wird gar nicht von der Säure angegriffen. Werden zwei Stücke von Platinlegirungen, eine härtere und eine weichere, einige Stunden in derselben verdünnten Schwefelsäure gelassen, so überzieht sich das harte Stück mit metallisch schwarzem, kohligem Pulver und die Oberfläche erscheint im allgemeinen sehnig, während das weiche Stück einen Ueberzug von graumetallisch grafitartiger Materie erhält, welche sich weich anfühlt, sich leicht schneiden lässt und der Menge nach das auf dem harten Stücke befindliche Pulver sieben- bis achtmal übertrifft. Das Pulver der weichen Legirung, falls es nicht lange in der Säure verblieben war, gleicht genau fein zertheiltem Grafit; infolge seines Eisengehaltes oxydirt es sich schnell an der Luft und verliert seine Farbe. Bleibt es dagegen lange Zeit in der

1) Phil. Trans. a. c., p. 257.

Säure oder wird darin gekocht, so wird es in denselben Zustand übergeführt, welchen das Pulver auf der harten Stahllegirung hat. Unter Einwirkung von Salpetersäure bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher nach sorgfältigem Waschen und Trocknen heftig explodirend ist. Er enthält viel Platin und sehr wenig Eisen. Erhitzt man ihn in Platinfolie gewickelt, so explodirt er mit grosser Kraft, wirft die Folie aus einander und strahlt ein schwaches Licht aus. Lässt man ihn auf die Oberfläche erhitzten Quecksilbers fallen, so explodirt er leicht bei 204,4°C., aber nur mit Schwierigkeit bei 187,7°C. Wurde die Temperatur langsam erhöht, so explodirte die Masse nicht, sondern zersetzte sich ruhig. Bei der Detonation auf dem Boden einer heissen Glasröhre wurde viel Wasser und Rauch ausgestossen, während der Rückstand aus metallischem Platin mit sehr wenig Eisen und Kohlenstoff bestand.

William Longmaid besass ein Patent auf „Verbesserungen in der Eisen- und Stahlerzeugung“ [1]). Diese Verbesserungen sollten wesentlich darin bestehen, sehr kleine Mengen Gold oder Platin, oder beide zusammen mit Eisen oder Stahl zu legiren. Der Patentinhaber giebt an, dass die Benutzung von etwa 5 bis 8 Millionstel Gold oder Platin oder beider zusammen, die Dichtigkeit, Geschmeidigkeit und Festigkeit des Eisens oder Stahls wesentlich vermehrt. So soll auch ein sehr schön klingendes Glockenmetall erzeugt werden durch Zusatz von 9 Zehntausendstel Gold; indessen mit Ausnahme dieses letzteren Falles genügen angeblich schon 15 Hunderttausendstel. 12 Hunderttausendstel der genannten Metalle sollen zu gewöhnlichem Gusseisen, zu Hartguss dagegen 15 Hunderttausendstel oder mehr gesetzt werden, nur die Hälfte zu Roheisen beim Puddeln u.s.w., u.s.w. Longmaid, der in der That als homöopathischer Metallurg bezeichnet zu werden verdient, da er sich eben nur von ganz kleinen Mengen seiner Mittelchen Erfolg verspricht, hat ähnliche Patente, wie für Gold und Platin, auch für Aluminium und Magnesium herausgenommen [2]), aber freilich hat er weniger Anhänger unter den Metallurgen gefunden als Hahnemann unter den Aerzten.

Nach Gueymard sind manche Roheisenarten Savoyens platinhaltig [3]).

Eine Verbindung von Eisen und Platin kommt auch als Mineral hexaëdrischer Krystallform in kleinen Körnern von dunkelstahlgrauer Farbe mit Platin zusammen vor. Das specif. Gewicht ist = 14,6 bis 15,8 [4]).

Billings [5]) fand, dass Platin die Härte des Flusseisens weniger, aber die Schmiedbarkeit mehr vermehrt, als eine gleiche Menge Kohlenstoff.

Ein reiner Block mit 0,08 Proc. Kohlenstoff und 0,82 Proc. Platin war ausserordentlich rothbrüchig und weissbrüchig; andererseits war

[1]) A. D. 1861, Jan. 24, Nr. 196. — [2]) A. D. 1861, Nr. 1863. — [3]) Ann. de la Chambre Royale d'Agriculture et de Commerce de Savoie. Chambéry 1858, p. 449. Aus dem Bericht über die 24. Session des Congrès scientifique de France. — [4]) Naumann, Mineral. 55, S. 416. — [5]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 2, p. 332.



reines Flusseisen mit 4 Proc. Platin und fast 2 Proc. Kohlenstoff nur etwas rothbrüchig, aber schlechter als das gleiche Eisen ohne Platin.

Eisen und Rhodium.

Faraday und Stodart legirten Rohstahl mit Rhodium, welches für diesen Zweck von Wollaston hergestellt worden war [1]). Der so legirte Stahl zeichnete sich durch ausserordentliche Härte aus bei einer hinreichenden Festigkeit, um Rissigwerden beim Schmieden und Härten zu verhüten. Wenn man aus dieser Legirung dargestellte Schneidwerkzeuge anlassen wollte, so war hierzu eine um 16,6° C. höhere Temperatur als für den besten Wootzstahl nöthig, während schon Wootz eine 22,2° C. höhere Temperatur erforderte, als der beste Tiegel-Gussstahl. Das specif. Gewicht des gehämmerten, 1,5 Proc. Rhodium enthaltenden Stahls war = 7,795. Stahl, mit dem gleichen Gewichte Rhodium geschmolzen, gab einen König, welcher polirt eine Oberfläche von ausgezeichneter Schönheit darbot. Die Farbe dieser Legirung wird als vortrefflich für Metallspiegel beschrieben. Die Legirung läuft nicht an, wenn sie auch lange Zeit dem Einfluss der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Das specif. Gewicht war = 9,176 [2]).

Die Legirungen des Stahls mit Rhodium wurden von Faraday und Stodart unter die werthvollsten von allen gezählt.

Eisen und Palladium.

Faraday und Stodart schmolzen 2 kg Stahl mit $^1/_{100}$ Palladium. Das Product wird als ein sehr werthvolles beschrieben, besonders zur Anfertigung von Instrumenten, welche vollkommen glatte Kanten erfordern [3]).

Es scheinen indessen keine ferneren Versuche mit dieser Legirung gemacht worden zu sein. Vor mehreren Jahren kam aus Südamerika ziemlich viel Palladium, und der Verkaufspreis desselben stand zwischen 600 und 1000 Mk. für 1 kg; jetzt ist es aber sehr selten und noch einmal so theuer, als Feingold. Für denjenigen, der etwa weitere Versuche hinsichtlich der Stahl-Palladium-Legirungen anstellen will, wird die Kenntniss folgender Thatsachen nützlich sein. Das Palladium kann nicht im gewöhnlichen Gebläseofen, wohl aber vor dem Sauerstoffgebläse geschmolzen werden. Nach Cock, welcher viel Erfahrungen hinsichtlich der Darstellung desselben im grossen Maassstabe hat, oxydirt es sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber beim

[1]) Quarterly Journ. a. cit., p. 329. — [2]) Phil. Trans. ante cit., p. 256. — [3]) Phil. Trans. ante cit., p. 254.



Erhitzen zu dunkler Rothglut, während bei noch höherer Temperatur das Oxyd wieder reducirt wird und die Oberfläche blank erscheint. Bei dunkler Rothglut läuft seine Oberfläche gerade so an wie Eisen, und wenn man es längere Zeit vorsichtig erhitzt, so erhält es einen spröden Ueberzug von braunem Oxyd, welches sich indessen stets wieder reducirt, wenn man die Temperatur etwas über den Grad steigert, der zur Bildung desselben erforderlich war [1]).

Eisen und Osmium-Iridium.

Faraday und Stodart schmolzen reines Eisen mit 3 Proc. Osmium-Iridium und erhielten einen König, welcher, nachdem er geschmiedet und polirt war, mit vielen Stücken von Schmiedeisen, Stahl und anderen Legirungen einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt wurde. Es zeigte sich hierbei, dass diese Legirung zuletzt von allen rostete. Ihre Farbe war entschieden blau; sie liess sich härten durch Eintauchen in Wasser bei Rothglut, obwohl kein Kohlenstoff darin entdeckt werden konnte [2]).

---

[1]) Phil. Mag. 1843, 23, p. 18. — [2]) Phil. Trans. ante cit., p. 268.

ZWANZIGSTER ABSCHNITT.

EINFLUSS
DER
METALLE DER ALKALIEN UND ERDEN
AUF DIE
EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Die schwierige Reducirbarkeit der Alkalien und Erden und ihre leichte Oxydirbarkeit hindert im allgemeinen den Uebergang und Verbleib im Eisen. Am leichtesten legirt sich das Eisen mit dem Metalle der Thonerde, dem Aluminium.

Aeltere Untersuchungen sind nicht immer zuverlässig, da wohl oft Schlackenbestandtheile, in denen also die Alkalien und Erden mit Sauerstoff verbunden gewesen sind, für Bestandtheile des Eisens gehalten sein mögen.

Eisen und Kalium.

Gay-Lussac und Thénard entdeckten eine Legirung von Eisen und Kalium bei der Darstellung von Kalium in einem Eisenrohr nach ihrem wohlbekannten Processe. Dieselbe hatte sich dadurch gebildet, dass Eisendrehspäne lange Zeit dem Dampf des Kaliums bei hoher Temperatur ausgesetzt gewesen waren. Das so legirte Eisen wurde als sehr biegsam beschrieben und als zuweilen so weich, dass es sich leicht mit der Scheere schneiden und mit dem Fingernagel ritzen liess; es oxydirte sich schnell an der Luft und zersetzte Wasser mit lebhaftem Aufbrausen [1]).

Calvert und Johnson geben an, Kalium mit Eisen legirt zu haben, indem sie eine Mischung von feinen Eisenfeilspänen und Weinstein (saurem weinsteinsaurem Kalium) einer sehr hohen Temperatur aussetzten. Eine Mischung von 336 Gew.-Thln. Eisen, 1504 Weinstein, also im Verhältniss von 3 Aeq. Eisen auf 2 Aeq. Kalium, gab einen grossen König, welcher 74,60 Proc. Eisen und 25,40 Proc. Kalium enthielt, d. h. der Formel Fe_2K entsprach. Die Legirung glich äusserlich vollständig dem Schmiedeisen und liess sich in der Hitze schmieden und schweissen, war dagegen merkwürdiger Weise bei gewöhnlicher Temperatur so hart, dass sie von einem schweren Schmiedhammer kaum Eindrücke annahm und bloss von der Feile angegriffen wurde. Das Eisen der Legirung, obschon es mit einer so grossen Menge Kalium legirt war, oxydirte sich schnell unter Wasser und an der Luft. — Bei einem zweiten Versuche mit den-

---

[1]) Recherches Physico-Chimiques 1811, **1**, p. 238.

selben Verhältnissen von Eisen und Weinstein, bei welchem aber fein gepulverte Holzkohle zugeschlagen wurde, erfolgte eine Legirung, welche aus 81,42 Proc. Eisen und 18,58 Proc. Kalium bestand, d. h. der Formel Fe_3K entsprach. Auf der Oberfläche des Königs befand sich eine dünne Lage Gusseisen, in allen übrigen Beziehungen war die Legirung dagegen der vorigen ähnlich. — Wurde Kaliumcarbonat an Stelle des sauren weinsteinsauren angewendet, so erhielt man keine Legirung [1]).

Eisen und Natrium und Eisen und Lithium.

In einem Spiegeleisen von Müsen fand Fresenius eine Spur sowohl von Natrium als von Lithium.

Eisen und Beryllium.

Nach Strohmeyer lässt sich eine Legirung dieser Metalle leicht erhalten durch starke Erhitzung einer Mischung von Beryllerde, Eisenfeilspänen und Lampenruss. Sie wird als weisser und weniger geschmeidig als Eisen allein beschrieben [2]).

Davy erhielt die Legirung durch Erhitzung von Beryllerde mit Eisen und Kalium, aber auch durch Zersetzung schwach angefeuchteter Beryllerde in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vermittelst eines starken galvanischen Stromes, bei welchem als negativer Pol ein Eisendraht gebraucht wurde, welcher schmolz und sich mit Beryllium legirte [3]).

Eisen und Barium.

Gay-Lussac und Thénard versuchten Baryterde zu reduciren, indem sie dieselbe gemischt mit Eisen einer sehr hohen Temperatur im Gebläseofen aussetzten, theils mit, theils ohne Zusatz von Holzkohle; es zeigte sich aber durchaus keine Reduction, welche die Bildung einer Eisenlegirung veranlasste [4]).

Eisen und Strontium.

Gay-Lussac und Thénard versuchten Strontian in derselben Weise wie Baryt zu reduciren, indessen gelang auch dieser Versuch nicht.

---

[1]) Phil. Mag. Oct. 1855. — [2]) Berzelius, Tr. 2, p. 704. Gmelin, Handb. 5, S. 275. — [3]) Gmelin, Handb. 5, S. 274. — [4]) Recherches Physico-Chimiques, 1, p. 106.

Eisen und Calcium.

Gay-Lussac und Thénard konnten keine Ausscheidung von Calcium wahrnehmen, als sie eine Mischung von Kalk und Eisen in einem sehr guten Tiegel der höchsten Temperatur des Gebläseofens aussetzen, gleichgültig ob mit oder ohne Zuschlag von Kohle [1]).

Auch Berzelius gelang es nicht, eine entschiedene Legirung des Eisens und Calciums durch starke Erhitzung einer Mischung von Eisenfeilspänen, Kalk und Holzkohlenpulver zu erzeugen [2]).

Karsten fand 0,1774 Proc. Calcium in einem Eisen, welches gewöhnlich als hadrig bezeichnet zu werden pflegt, d. h. einem Eisen, welches weder roth- noch kaltbrüchig ist, bei dem aber der Zusammenhang der Theile durch den Mangel an Schweissbarkeit theilweise aufgehoben ist. Das Aufspalten der Stäbe unter dem Hammer ist das auffallendste Kennzeichen dieser Eigenschaft. Das Eisen erfolgte von Frischprocessen, bei welchen kohlensaurer Kalk in grosser Menge zugesetzt worden war [3]).

Wahrscheinlich ist hier nicht Calcium, sondern Kalkerde zugegen gewesen.

Eine viel verbreitete Ansicht der Techniker ist, dass, wenn Kalkstein zum Ausfüttern der Puddelöfen benutzt werde, man rothbrüchiges Eisen erhalte; ebenso war bei Aufnahme des Thomas- oder basischen Bessemerprocesses anfangs das Product oft rothbrüchig. In beiden Fällen zeigte sich zwischen den Eisentheilen, im ersten Falle zwischen den Sehnen, im zweiten in den Blasenräumen Kalkpulver, welches eine Schweissung oder innige Verbindung der Eisentheile verhinderte.

In vielen Roheisenanalysen wird Calcium angegeben; sehr häufig ist es indessen zweifelhaft, ob der gefundene Kalkgehalt nicht von mechanisch eingeschlossenen Schlackenpartikelchen herrührt.

In schwedischem Roheisen hat man bis 1,5 Proc., in Königshütter Roheisen 0,258 Proc., in Müsener Spiegeleisen 0,091 Proc. Calcium gefunden [4]), jedoch niemals mit Sicherheit seinen metallischen Zustand nachgewiesen.

Eisen und Magnesium.

Berzelius erhielt bei der Erhitzung eines Gemisches von Magnesia, Eisenfeilspänen und Holzkohlenpulver Anzeichen einer entstehenden Le-

---

[1]) Recherches Physico-Chemiques, p. 107. — [2]) Tr. 2, p. 704. — [3]) Eisenhüttenkunde 1, S. 487. — [4]) Kerl, Handb. 3, S. 59.

girung von Eisen und Magnesium [1]). Karsten [2]) entdeckte niemals eine Spur von Magnesium in irgend einer von ihm analysirten Schmiedeeisensorte. Es scheint, dass überhaupt keine zuverlässige Nachricht darüber vorliegt, ob und welchen Einfluss Magnesium auf Schmiedeisen hat.

In Roheisenanalysen findet sich Magnesium zuweilen als Bestandtheil angeführt, stets aber nur in geringen Mengen, und man muss hier um so mehr geneigt sein, zu glauben, dass dasselbe aus eingemengten Schlackentheilchen herrührt, als sich bei der Darstellung des Magnesiums für technische Zwecke die äusserst geringe Verwandtschaft desselben zum Eisen durch den Umstand beweist, dass sich das rohe Magnesium sehr gut aus eisernen Tiegeln in eiserne Gefässe destilliren lässt, ohne Eisen aufzunehmen [3]).

In Müsener Spiegeleisen fand Fresenius [4]) 0,045 Proc. Magnesium, indessen ergiebt sich aus dem Sauerstoffnachweis derselben Analyse, dass auch hier Schlacke eingemengt war.

Magnesium ist öfters als Reductionsmittel für sauerstoffhaltiges Flusseisen im geschmolzenen Zustande versucht worden. Es hat zwar seinen Zweck insofern erfüllt, als es den Sauerstoff des Flusseisens zu entfernen imstande war, aber selbst bei einem Ueberschusse von Magnesium hat sich niemals ein unoxydirter Rückstand davon im erstarrten Flusseisen nachweisen lassen.

Aluminium.

Die Untersuchungen älterer und neuerer Forscher haben bezüglich des Einflusses von Aluminium auf kohlenstoffhaltiges Eisen sehr verschiedene Ergebnisse geliefert. Dies ist hauptsächlich daher abzuleiten, dass das nach älteren Verfahrungsweisen hergestellte metallische Aluminium niemals rein war. Selbst das auf dem Schmelzwege aus Chloraluminium-Chlornatrium durch Natrium abgeschiedene Aluminium enthielt selten über 96,5 Proc. reines Aluminium. Aber auch im elektrisch gewonnenen Aluminium sind grosse Unterschiede vorhanden.

Langley in Pittsburg z. B. wandte zu seinen Versuchen Aluminium an mit

98,52	Proc.	Aluminium,
0,42	„	amorphem Silicium,
0,72	„	grafitischem Silicium,
0,05	„	Eisen,
0,06	„	Kupfer,
0,04	„	Blei

von 2,587 specif. Gewicht im gegossenen und 2,76 specif. Gewicht im

[1]) Tr. 2, p. 705. — [2]) loco cit. — [3]) The Mechanic's Magazine 1864, Nr. 292 und 294. — [4]) Kerl, Handb. 3, S. 10.

gewalzten Zustande[1]), während das beste Reinaluminium der Actiengesellschaft in Neuhausen mit 99,7 bis 99,9 Proc. Aluminium garantirt wird, und selbst die zweite Sorte noch 98,6 bis 99,6 Proc. Aluminium aufweist. Dasselbe hat dann 2,64 specif. Gewicht im gegossenen und 2,68 specif. Gewicht im gewalzten Zustande.

Es ist daher nothwendig, die Eigenschaften des reinen Aluminiums zu kennen.

Aluminium-Metall.

Das Aluminium hat das Atomgewicht 27,04 (nach Loth. Meyer und Seubert, sonst zu 27,5 bestimmt), die specifische Wärme 0,2143, nach Anderen 0,202, ist von silberweisser Farbe, krystallinisch auf dem Bruche im gegossenen, sehnig im gestreckten Metalle. Die Zugfestigkeit ist bei gegossenem Metall nur 10 bis 12 kg auf 1 qmm und die Dehnung nur 3 Proc. Durch Walzen und Schmieden im kalten Zustande steigt die Festigkeit auf 27 kg auf 1 qmm und die Dehnung auf 4,2 Proc. Das specifische Gewicht des gegossenen Metalls ist bei 22° C. = 2,64, des gewalzten = 2,68, des gezogenen = 2,70. Der Schmelzpunkt liegt bei 700° C.

Infolge der hohen specifischen Wärme geht der Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand und umgekehrt sehr langsam vor sich.

Die Oxyde des Eisens werden durch Aluminium zersetzt. Thonerde (Aluminiumoxyd) ist im geschmolzenen Eisen nicht löslich.

Die angegebenen Eigenschaften[2]) beziehen sich auf Aluminium mit 99,90 Proc. Aluminium, 0,06 Proc. Silicium, 0,04 Proc. Eisen.

Aeltere Untersuchungen.

Nach Deville vereinigen sich Eisen und Aluminium in allen Verhältnissen. Derselbe beschreibt die Legirungen, welche 7 bis 8 Proc. Eisen enthalten, als hart, spröde und in langen Nadeln krystallisirt. Die Legirung mit 10 Proc. Eisen gleicht sehr dem Antimonsulfid (Sb_2S_3); durch Schmelzung lässt sich die Legirung in einen nur wenig flüssigen Rückstand und ein weniger eisenhaltiges Aluminium zerlegen[3]). Eiserne Geräthe, welche dazu benutzt werden, geschmolzenes Aluminium umzurühren, überziehen sich mit einer blanken, anhaftenden Lage dieses Metalls. Eine Legirung, gewonnen durch Erhitzung von 10 Gew.-Thln.

[1]) Stahl und Eisen, 1890, S. 695. — [2]) Von der Aluminium-Industr. Actiengesellschaft Neuhausen. — [3]) De l'Aluminium, ses Propriétés, sa Fabrication, et ses Applications. Par M. H. Sainte-Claire-Deville. Paris 1859, p. 40.

Aluminium mit 5 Gew.-Thln. Eisenchlorür unter einer Decke von 20 Gew.-Thln. Chlorkalium und Chlornatrium, zeigte sich krystallinisch und lieferte unter Einwirkung sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure etwas zerfressene, sechsseitige Säulen von der Farbe des Eisens. Kocht man die Legirung dagegen mit einer Lösung kaustischen Natrons, so löst sich die ganze Menge des Aluminiums und das Eisen bleibt zurück. Wasser wird davon bei 100° C. nicht zersetzt, aber die Legirung rostet an feuchter Luft. Die Analyse derselben ergab 52,14 Proc. Eisen und 45,37 Proc. Aluminium, so dass sie sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $FeAl_2$ näherte, welcher 50,51 Proc. Eisen und 49,49 Proc. Aluminium entsprechen würden [1]).

Das Aluminiummetall des Handels ist selten frei von Eisen. Während indessen noch vor kurzer Zeit 4,9 Proc. Eisengehalt nichts Ungewöhnliches waren, haben die meisten jetzt im Handel vorkommenden brauchbaren Sorten des auf dem Schmelzwege gewonnenen Metalls nur noch 1 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Eisen [2]) und die elektrolytisch erhaltenen noch weniger, oft nur Spuren davon [3]).

Calvert und Johnson in Manchester haben die Ergebnisse einiger Versuche über die Legirungen des Eisens und Aluminiums veröffentlicht [4]). Eine Legirung von Aluminium und Eisen wurde erhalten durch zweistündige Erhitzung der folgenden Mischung zu Weissglut:

8 Aequivalente	Chloraluminium	1076
40 „	feine Eisenfeilspäne	1120
8 „	Kalk	224

Der Kalk wurde in der Absicht der Mischung zugefügt, um das Chlor vom Aluminium zu trennen und letzteres metallisch zu erhalten; es sollte schmelzbares Chorcalcium gebildet werden, und die Legirung hätte demnach aus

1 Aequivalent	Aluminium	14 =	9,09 Proc.
5 „	Eisen	140 =	90,91 „
		154 =	100,00 Proc.

bestehen müssen, während sie in der That aus

Aluminium	12,00 Proc.
Eisen	88,00 „
	100,00 Proc.

bestand, welches auf die Formel $AlFe_4$ leitet, d. h.

1 Aequivalent	Aluminium	11,11 Proc.
4 „	Eisen	88,89 „
		100,00 Proc.

---

[1]) Ferd. Reinh. Michel, Ueber krystallisirte Verbindungen d. Aluminiums mit Metallen. Inaug.-Dissertation, S. 33. Göttingen 1860. — [2]) Verhandl. des Vereins für Beförderung des Gewerbfl. in Preussen 1864, S. 119. — [3]) Vergl. S. 417. — [4]) Phil. Mag., Oct. 1855.

Die Legirung soll ausserordentlich hart gewesen sein und rostete an feuchter Atmosphäre, konnte übrigens geschmiedet und geschweisst werden.

Wie nun der Kalk, d. h. Calciumoxyd, dem Chloraluminium das Chlor entziehen konnte, ohne zugleich das Aluminium zu oxydiren, darüber wird uns keine Auskunft gegeben.

Als Calvert und Johnson den vorhergehenden Versuch unter Zuschlag von etwas sehr feinem Holzkohlenpulver wiederholten, erhielten sie eine Legirung, welche aus 87,91 Proc. Aluminium und 12,09 Proc. Eisen bestand. In der rückständigen Masse von Chlorcalcium und Holzkohle fanden sich zahlreiche Kügelchen, deren Grösse zwischen der einer Erbse und der eines Stecknadelkopfes schwankte; sie waren ausserordentlich hart, so weiss wie Silber und rosteten nicht in feuchter Luft, selbst dann nicht, wenn sie untersalpetersauren Dämpfen ausgesetzt wurden. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu 24,55 Proc. Aluminium und 75,45 Proc. Eisen, was der Formel Al_2Fe_3 entspräche. Die Autoren meinen, dass hiernach die Legirung die Zusammensetzung der Thonerde habe, indem das Eisen die Stelle des Sauerstoffs jener vertrete. (!?) Unter Einwirkung schwacher Schwefelsäure wurde das Eisen gelöst, während das Aluminium in Kügelchen zurückblieb, die genau die Form der ursprünglichen Legirung hatten.

Faraday und Stodart nahmen an, dass es ihnen gelungen sei, eine Legirung von Eisen und Aluminium durch directe Reduction der Thonerde zu erzeugen. Da dieser Punkt von praktischer Wichtigkeit wäre, so folgt eine ausführlichere Beschreibung ihrer Versuche:

Reiner Stahl in kleinen Stücken und in einigen Fällen gutes Schmiedeeisen wurden mit Holzkohlenpulver gemischt lange Zeit stark erhitzt. Es wurde auf diese Weise Kohlenstoffmetall gebildet, welches eine dunkle, metallischgraue Farbe, etwa von dem Ansehen des Blättererzes (Blättertellurs), besass und sehr krystallinisch war. Die Flächen, welche die kleinen Könige auf dem Bruche zeigten, waren oft 3 mm breit. Die Analysen verschiedener Proben gaben sehr übereinstimmende Resultate, nämlich 94,36 Proc. Eisen und 5,64 Proc. Kohlenstoff.

Dieses Product wurde zerbrochen und im Mörser zu Pulver zerrieben, dann mit reiner Thonerde gemischt und damit in einem geschlossenen Tiegel eine beträchtliche Zeit hindurch stark erhitzt. Als man den Tiegel aus dem Ofen nahm und öffnete, fand sich darin eine Legirung von weisser Farbe, dichter, körniger Textur und grosser Sprödigkeit, deren Analyse 6,4 Proc. Thonerde (entsprechend 3,41 Proc. Aluminium) und einen Theil nicht genau bestimmten Kohlenstoffs ergab. Es wurden nun 700 Gew.-Thle. guten Stahls mit 40 dieses aluminiumhaltigen Productes geschmolzen. Sie bildeten einen sehr guten König, der sich vollkommen schmieden liess. Er wurde in Form eines kleinen Stabes gebracht und seine Oberfläche polirt. Die letztere zeigte bei Anätzung mit verdünnter Schwefelsäure einen prachtvollen Damast, wie er sonst nur dem Wootz eigen ist. Ein zweiter Versuch, angestellt durch Zusammenschmelzen

von 500 Gew.-Thln. desselben Stahls mit 67 der aluminiumhaltigen Legirung, ergab gleichfalls noch ein günstiges Product, welches sich gut schmieden liess und die Damascirung zeigte; ja diese Probe besass angeblich alle die werthvollen Eigenschaften des besten Bombay-Wootz-Stahls [1]).

Schon früher ist Wootz-Stahl von Faraday [2]) analysirt worden. Er fand darin 0,0128 bis 0,0695 Proc. Aluminium, und diesem Gehalt glaubt er den schönen Damast dieser wohl bekannten Varietät indischen Stahls zuschreiben zu müssen.

Karsten analysirte gleichfalls echten Wootz, konnte aber darin keine nennenswerthen Spuren von Aluminium entdecken. Er beschreibt die von ihm befolgte Methode der Analyse, welche vollständig richtig erscheint. Er drückt dagegen mit Recht sein Erstaunen über Faraday's Analyse aus, da nach dieser die Gesammtmenge der Thonerde in dem in Königswasser unlöslichen Theile des Eisens gefunden war, während nach seinen eigenen Versuchen unter Einwirkung von Königswasser auf Wootz nur Spuren Kieselsäure ungelöst zurückblieben [3]). Auch Henry, einer der genauesten und zuverlässigsten Analytiker, konnte im Wootz nicht die geringste Spur Aluminium entdecken und äusserte die Meinung, dass das von Faraday gefundene Aluminium von mechanisch eingemengter Schlacke hergerührt haben möchte; denn, sagte er, in den kleinen runden Kuchen, in welchen der Wootz gewöhnlich in den Handel kommt und welche auch Faraday zu seinen Analysen benutzte, sind oft kleine Partikelchen Schlacke so innig mit dem Metall gemischt, dass sie allen Versuchen der Trennung spotten. Henry zog es daher vor, einen Theil eines aus Wootz angefertigten Stabes zu analysiren, aus dem durch das Schmieden voraussichtlich die Schlacke mehr oder weniger vollständig ausgetrieben sein musste [4]). Und doch kann diese Annahme nicht zutreffen, denn Faraday fand in einem Stücke Wootz Thonerde ohne Kieselsäure.

Da nun, wie Karsten bemerkt, kein Zweifel darüber sein kann, dass Faraday bei seiner Analyse von Wootz eine Substanz erhielt, welche die kennzeichnenden Eigenschaften der Thonerde hatte, obschon es schwierig ist, eine Erklärung über die Gegenwart der Gesammtmenge dieses Stoffes in dem unlöslichen Rückstande zu geben; da ferner kein Zweifel darüber obwalten kann, dass Karsten und Henry echten Wootz frei von Aluminium fanden, so ergiebt sich der Schluss, dass die Qualität des Wootzstahls nicht, wie Faraday und Stodart glaubten, von der Gegenwart des Aluminiums abhängt. Was aber soll man zu der Aluminiumlegirung sagen, in welcher doch das Verhältniss des Aluminiums durch Analyse festgestellt wurde, und zu der Thatsache, dass der Zusatz dieser Legirung zu Stahl ein in allen Beziehungen dem

---

[1]) Quarterly Journ. ante cit., p. 320. — [2]) Quart. Journ. 1819, 7, p. 288. — [3]) Eisenhüttenkunde 1, S. 484. — [4]) Phil. Mag. 1852, 4, p. 42.



Wootz ähnliches Metall hervorbrachte? Dieser letztere synthetische Beweis, der noch dazu von einem so genauen und gewissenhaften Chemiker aufgestellt wird, spricht wenigstens dafür, dass Aluminium dasselbe im Stahl bewirken kann, was auch andere Stoffe im Wootz hervorrufen mögen.

Bei einem zweiten Versuche behandelte Faraday indischen Stahl in der Form, wie derselbe eingeführt wird. Sein Aeusseres zeigte sich während der Einwirkung der Säure sehr verschieden von dem des Wootzstahls unter gleicher Behandlung. Er gab 0,024 Proc. Thonerde und keine Kieselsäure.

Endlich nahm Faraday den besten englischen Stahl vor und konnte darin gar keine Erden entdecken. Eine geringe Trübung, welche sich zuletzt in einer Lösung zeigte, erwies sich als Thonerde, welche indessen von den angewendeten Gefässen herrührte.

„Es wurden“, sagt Faraday, „vielfache vergleichende Versuche mit den drei Stahlsorten angestellt, welche ergaben, dass die indischen sich stets vollkommen von einander unterschieden in der Art und Menge der aus ihnen erhaltenen Erden, während der englische Stahl unveränderlich sich ohne Erdengehalt bewies. Uebrigens war auch nicht der geringste Grund vorhanden zur Bestätigung des anfangs gehegten Verdachtes, dass nämlich die Erden aus den bei der Analyse gebrauchten Gefässen herrührten.“

Karsten entdeckte bei seinen vielen Analysen von verschiedenen Arten Schmiedeisen, Stahl und Roheisen nur selten Aluminium, und dann nur in unwägbaren Mengen.

Die von ihm befolgte Methode der Analyse ist die gewöhnlich beschriebene, nämlich Lösung in Königswasser, Verdampfen zur Trockniss, Anfeuchtung des Rückstandes mit Salzsäure, Lösung in Wasser, Filtriren, Fällung durch Ammoniak, Auflösung des Niederschlages in einer möglichst geringen Menge Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit überschüssigem Kali, Verdünnen mit viel Wasser, Filtriren, Ansäuern des Filtrats mit Chlorwasserstoffsäure und schliesslich Zusatz von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss.

Karsten stellte auch drei verschiedene Versuche im grossen an. Der Zusatz von Thon zum Roheisen bei dem Verfrischen auf Stabeisen führte zwar eine Verzögerung der Frischarbeit wegen des in grosser Menge sich bildenden Eisenoxydul-Silicates als Folge dieses Zusatzes herbei; allein auf die Festigkeit des Eisens schien dieser Zusatz ohne einen auffallend nachtheiligen Einfluss gewesen zu sein, auch haben sich bei der Analyse des Stabeisens kaum Spuren von Aluminium auffinden lassen. Er bezweifelte, dass sich Thonerde bei dem gewöhnlichen Schmelzprocesse im Hochofen überhaupt reducire und als Metall mit dem Eisen in Verbindung trete, glaubte aber, dass, falls Aluminium in das Eisen übergehe, dasselbe die Festigkeit des letzteren in hohem Grade vermindern

müsse, da sich gerade die stärksten Spuren von Thonerde bei dem faulbrüchigen Stabeisen zeigten [1]).

Infolge der Versuche von Faraday hat man schon seit langer Zeit vielfach absichtlich aluminiumhaltigen Stahl hervorzubringen gesucht und solchen in den Handel als eine besonders gute Qualität gebracht. Die Analysen der Chemiker haben aber meist keinen Aluminiumgehalt ergeben; so fand Rammelsberg kein Aluminium in deutschem angeblichen Aluminiumstahl [2]). In das Roheisen scheint Aluminium stets nur in sehr geringen Mengen überzugehen und 1,01 Proc. dürfte wohl das Maximum sein [3]). In englischem Roheisen hat man 0,5 bis 1 Proc., in schwedischem 0,75, in Siegerländer 0,077 Proc. gefunden [4]).

Es ist erwähnt worden, dass nach Faraday das Aluminium dem Stahl Damast verleiht, und es dürfte daher hier der Ort sein, über diesen Ausdruck etwas Näheres zu sagen: Man nennt Damast oder Damascirung die eigenthümliche Zeichnung der Oberfläche des Stahls, welche hervortritt, wenn man manchen polirten Stahl mit schwacher Säure anätzt. Die Zeichnungen sind sehr verschiedener Art, bald in Form verworrener Adern, bald in Gestalt paralleler Streifen oder schraubenförmig gewundener Linien.

Der Ausdruck wird von Johnson folgendermaassen abgeleitet: Die Art des Webens leinener oder seidener Stoffe, durch welche infolge der verschiedenen Richtungen der Fäden Blumen oder andere Muster mit verschiedenem Glanze hervortreten, ist in Damaskus erfunden, und daher rührt der Name. Hiernach kann man im Zweifel sein, ob die Bezeichnung des Stahls von dem Ort seiner Erzeugung selbst oder von der Aehnlichkeit seiner Oberfläche mit den genannten Webereien hergenommen ist. Wahrscheinlicher dürfte indessen doch die unmittelbare Ableitung von dem Erzeugungsorte sein.

Niemals hat sich beweisen lassen, dass Aluminium oder irgend ein anderes Element die Eigenthümlichkeit des Damastes im echten Damaststahl hervorrufe, vielmehr ist diese lediglich auf eine Durchdringung verschieden gekohlter Eisenarten zurückzuführen, welche eine Folge der übrigens sehr unvollkommenen Methode der Herstellung ist.

Neuere Untersuchungen.

In neuerer Zeit ist das Aluminium wieder durch den sogenannten Mitisguss in den Vordergrund getreten.

Mitisguss ist eine an Stelle getemperter oder durch theilweise Oxydation von Kohlenstoff schmiedbar gemachter Gusswaaren zu treten

---

[1]) Eisenhüttenkunde 1, S. 483. — [2]) Chem. Metall. 1865, S. 187. — [3]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 67, S. 257. — [4]) Kerl, Handb. 3, S. 59.



bestimmte Eisenart, welche von Nordenfelt[1]) 1885 ins Leben gerufen wurde.

Das Material zum Mitisguss wurde zuerst durch Schmelzung eines Gemisches von altem Schmiedeisen und 0,05 bis 0,1 Proc. Aluminium in Tiegeln von 30 bis 40 kg Fassungsraum hergestellt[2]). Das Schmelzen geschah unter einer Feuerung von Petroleumrückständen in geschlossenen und geheizten Tiegeln. Der Zusatz von 0,05 bis 0,10 Proc. Aluminium soll nach Oestberg die Schmelztemperatur des Metalls um 160 bis 280° C. erniedrigen und es dadurch gasfrei und zu dichtem Gusse geeignet machen.

Trotz sorgfältiger Analysen konnte im Producte kein Aluminum nachgewiesen werden. In der Zerstörung der im Bade gelösten Sauerstoffverbindungen, also in einer Oxydation des Aluminiums selbst, muss daher, wie Ledebur zutreffend urtheilt, die wahre Wirksamkeit des Aluminiums beruhen.

Davenport versetzte Flusseisen mit 0,08 Proc. Kohlenstoff zur Hälfte mit Ferromangan (0,7 kg Mangan auf 100 kg Flusseisen), zur Hälfte mit Aluminium (so dass das Product 0,064 Proc. Aluminium, 0,024 Proc. Silicium und 0,01 Proc. Mangan enthielt). Ersteres war löcherig, letzteres dicht. In keiner Probe aber war Aluminium zu finden, ebenso wenig wie in anderen von ihm untersuchten Mitisgüssen Aluminium aufzufinden war.

Die Ausführung des Processes versucht man dadurch zu erleichtern, dass nicht reines Aluminium, sondern das sich langsamer oxydirende Ferroaluminium mit etwa 10 Proc. Aluminium zugesetzt wurde; doch war der Erfolg kein besserer.

Man muss hiernach den Einfluss des wieder aus dem Metalle verschwindenden und des im Metalle verbleibenden Aluminiums unterscheiden.

Der Einfluss des im Flusseisen zurückbleibenden, jedenfalls meist sehr geringen Aluminiumgehaltes wurde von Spencer[3]) untersucht. Derselbe wies im Metall 0,11 bis 0,33 Proc. Aluminium nach. Er fand eine Vergrösserung der Festigkeit bei Zunahme der Sprödigkeit mit wachsendem Aluminiumgehalt. Durch Glühen soll sich die Sprödigkeit erheblich herabmindern lassen, wie folgendes Beispiel[4]) beweist.

---

[1]) Engineering and Mining Journal 39, p. 561. — [2]) Ledebur, Stahl und Eisen 1888, 1, S. 85. — [3]) Iron Age, December 1887, p. 13. — [4]) Ledebur, Stahl und Eisen 1888, 1, S. 87.



Lauf. Nummer	Aluminium in Procenten	Kohlenstoff in Procenten	Silicium in Proc.	Schwefel in Proc.	Phosphor in Proc.	Mangan in Proc.	Elasticitätsgrenze kg auf 1 qmm	Zerreissfestigkeit kg auf 1 qmm	Querschnittsverminderung in Procenten	Dehnung in Proc.
1	0,11	0,29	0,074	0,013	0,037	Spur	19,36	37,94	10,25	9,0
2	0,11	0,29	0,074	0,013	0,037	„	14,86	37,17	41,35	28,7
3	0,33	0,28	0,22	0,012	0,058	—	18,73	40,24	19,95	18,75
4	0,12	0,10	0,06	—	—	—	17,94	35,88	37,10	27,70
5	0,12	0,10	0,06	—	—	—	15,47	32,77	60,10	38,00

Nr. 2 und 5 waren geglüht.

Spencer kommt im wesentlichen auf das gleiche Ergebniss wie seine Vorgänger, dass kohlenstoffhaltiges Eisen durch Aluminium dichter werde.

Aluminium spielt hiernach eine ähnliche Rolle wie Silicium, nur scheint es wegen leichterer Oxydation weniger nachtheilig zu sein, wenn es im Uebermaass angewendet wird.

Ob das Aluminium auf die Dünnflüssigkeit des Gusseisens, welche gestattet, sehr dünne, scharfkantige Güsse zu erzielen, durch Erniedrigung des Errstarrungspunktes — was Ostberg annimmt — oder durch Steigerung der Temperatur — was Davenport behauptet[1] —, einwirkt, muss dahingestellt bleiben, bis die Oxydationswärme des Aluminiums ermittelt ist.

Das Aluminiumeisen (Ferroaluminium) mit 10 Proc. Aluminium, wie es z. B. von der Aluminiumfabrik in Hemelingen geliefert wird, ist, seine Wirksamkeit als Sauerstoff aufnehmend vorausgesetzt, insofern ein ungünstiges Desoxydationsmittel gegenüber dem Ferromangan, als bereits 1 kg des letzteren die gleiche Wirksamkeit, wie 2,4 kg des ersteren zu äussern imstande wäre[2].

Neuerdings hat Keep[3]) eingehende Untersuchungen über den Einfluss von Aluminium auf Eisen angestellt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: „Ein Zusatz von Aluminium zu kohlenstoffhaltigem Eisen vergrössert das Verhältniss von grafitischem zu amorphem Kohlenstoff, verdrängt aber überhaupt Kohlenstoff. So wurde ein 2,26 Proc. Grafit haltendes graues Roheisen durch Zusatz von 0,75 Proc. Aluminium auf 2,78 Proc. Grafit erhöht."

---

[1]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 2, p. 315. — [2]) Stahl und Eisen (Ledebur) 1888, 2, S. 87. — [3]) Transactions of the American Institute of Mining Engineers; Aluminium in cast-iron.

Das Aluminium verhält sich also ähnlich dem Silicium (vgl. S. 177) bezüglich des Grafits, ähnlich dem Schwefel bezüglich des Gesammtkohlenstoffs (vergl. S. 283).

Durch die Umwandlung des Kohlenstoffs in Grafit wird das Eisen weicher, durch die Verminderung des Gesammtkohlenstoffs wird die Zähigkeit und bis zu einem gewissen Grade (vom Roheisen abgesehen) die Festigkeit erhöht. Das Korn eines jeden nur amorphen Kohlenstoff haltenden Eisens wird dichter und gleichmässiger, wenn es Aluminium enthält.

Die Schweissbarkeit wird durch Aluminium nicht vermindert, selbst ein Eisen mit 2,5 Proc. Aluminium ist gut schweissbar.

Keep fand den Unterschied der Einwirkung des Aluminiums gegenüber dem Silicium besonders darin, dass zwar Aluminium an sich die Festigkeitseigenschaften des Eisens bei gleichem Kohlenstoffgehalt nicht änderte, also hierin den gleichen Einfluss wie Silicium ausübte, aber dessen Nachtheile vermeide, wenn es im Ueberschusse zur Anwendung gelangt.

Aus diesem Grunde ist auch der Einfluss eines Aluminiumzusatzes besonders für weisses Roheisen, welches wenig oder gar kein Silicium enthält, nützlicher, als für graues, da es ersteres grau macht und dabei weicher und fester, als wenn Silicium zugesetzt wäre.

Der wichtigste Einfluss des Aluminiums ist die Verdrängung von Blasenräumen, sowohl im kohlenstoffreichen wie im kohlenstoffarmen Eisen. Hierzu gehört aber nicht eine Aufnahme von Aluminium im metallischen Zustande.

Wenn zu einer Menge von 10 Tonnen geschmolzenen Flusseisens 2 kg Aluminium zugesetzt werden, so hört fast im Augenblicke das stärkste Aufwallen, welches durch Ausscheiden von Gasen hervorgerufen wird, auf und das Bad wird ganz ruhig. Dabei erhöht sich seine Flüssigkeit. Die Vertheilung des Aluminiums in der ganzen Masse findet fast augenblicklich statt. Diese letzte Eigenschaft giebt dem Aluminium einen grossen Vorzug gegenüber dem Mangan, welches sich langsam legirt und beim Erstarren oft in zusammenhängenden Massen oder in Krystallen abscheidet.

EINUNDZWANZIGSTER ABSCHNITT.

EISEN UND SAUERSTOFF.

Oxyde.

Eisen vereinigt sich mit Sauerstoff zu mehreren festen Verbindungen, von denen die beständigste Eisenoxyd ist. Die niedrigste bekannte Oxydationsstufe, das Oxydul, ist schwer rein herzustellen und noch schwieriger unverändert zu erhalten; die höchste Oxydationsstufe, die Eisensäure, ist noch nicht getrennt hergestellt worden. Zwischen Oxyd und Oxydul liegen einige Verbindungen, von denen das magnetische und das Glüh-Oxydoxydul bestimmte und feste Oxydationsstufen bilden.

Eisenoxydul.

Eisenoxydul, FeO, ist sehr schwer in reinem Zustande zu erhalten. Nach Debray kann es erzielt werden, wenn man Wasserstoffgas und Wasserdampf in bestimmten Verhältnissen über erhitztes Eisenoxyd leitet [1]). Es soll dann schwarz, nicht magnetisch sein und leicht in der atmosphärischen Luft zu Oxydoxydul verbrennen. Wenn man trockenes, oxalsaures Eisenoxydul ohne Luftzutritt erhitzt, so besteht der Rückstand nach Liebig aus Eisenoxydul mit etwas metallischem Eisen, und das Volumen des erzeugten Kohlenoxydgases beträgt infolge dessen weniger als das der Kohlensäure. Das Eisenoxydul entzündet sich freiwillig an der Luft und verbrennt zu Eisenoxyd [2]). Es lässt sich durch Ueberleiten eines aus gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehenden Gasgemenges (erhalten durch Zersetzung von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure) über rothglühendes Eisenoxyd oder durch Ueberleitung eines Kohlensäurestromes über rothglühende, spiralig aufgerollte, sehr dünne Eisendrähte erhalten. Eisenoxydul ist eine starke Basis und tritt in chemischen Verbindungen häufig bei Eisenhüttenprocessen auf. Es wird durch Kali oder Natron aus wässerigen Lösungen von Eisenoxydulsalzen im Zustande eines flockigen, weissen Hydrates niedergeschlagen, welches in Berührung mit der Luft schnell Sauerstoff aufnimmt und infolge der Bildung von Oxydoxydulhydrat grün wird. Es ist in geringem Grade löslich in geschmolzenem Kalihydrat.

---

[1]) Vergl. I, S. 19. — [2]) Jahresber. 1855, S. 401 bis 465.

Das Oxydul hat grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Löst man äquivalente Mengen der schwefelsauren Salze des Kupferoxyds und Eisenoxyduls in Wasser und setzt eine Lösung kaustischen Kalis oder Natrons zu, so bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, welcher aus einer nach der Formel Cu_2O, Fe_2O_3 zusammengesetzten Verbindung besteht. Behandelt man dieselbe mit Ammoniak in einem geschlossenen Gefässe, so löst sich das Kupferoxydul allein zu einer farblosen Flüssigkeit, und es bleibt Eisenoxydhydrat zurück [1]).

Das Eisenoxydul zersetzt Wasser; denn wenn ein Salz desselben mit Ueberschuss von Kali niedergeschlagen und das Ganze gekocht wird, so entwickelt sich ziemlich reichlich Wasserstoffgas unter Bildung von Oxydoxydul [2]). Wasserstoff reducirt das Eisenoxydul bei Erwärmung leicht zu Metall.

Es ist in Salzsäure und Salpetersäure leicht, nicht dagegen in Schwefelsäure löslich.

Die für den Eisenhüttenmann wichtigsten Salze des Eisenoxyduls sind die mit Kieselsäure oder Kohlensäure verbundenen (Silicate und Carbonate).

Eisenhydroxydul.

Eisenoxydul geht mit Wasser eine Verbindung, Eisenhydroxydul oder Eisenoxydulhydrat, $FeOH_2O = Fe(OH_2)$, ein, welche durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge zu der luftfreien Lösung der Oxydulsalze als weisser Niederschlag gefällt wird. Die Verbindung ist sehr unbeständig, färbt sich bei Luftzutritt grün, dann schwarz, endlich rothbraun.

Sie wird auch als Rost bei längerem Liegen von Eisen unter kaltem Wasser gebildet.

Eisenoxyd.

Eisenoxyd ist eine Verbindung des Doppelatoms Fe mit 3 Atomen Sauerstoff, also FeO_3 oder Fe_2O_3.

Eisenoxyd krystallisirt im rhomboëdrischen System. Seine Krystalle sind stahlgrau, mit starkem metallischem Glanze; das Pulver dagegen ist roth, daher geben sie einen rothen oder rothbraunen Strich. Die Mineralien Eisenglanz und Eisenglimmer sammt Eisenrahm bestehen aus diesem Oxyde, desgleichen in grösserer oder geringerer Reinheit die ganze Gruppe der Rotheisenerze (Blutstein, rother Glaskopf, Rotheisenstein). Kommt es in dünnen Blättchen vor, so lässt es die rothen Lichtstrahlen durch. Das specifische Gewicht des natürlich vorkommenden Eisenoxyds

[1]) Berzelius, Tr. 2, p. 674. — [2]) Frémy, Ann. de chim. et de phys. 1844, 12, p. 365.



wechselt zwischen 5,191 bis 5,230 [1]), und das des künstlich durch Verbrennung dargestellten Oxyds wurde von H. Rose zu 5,17 gefunden. Das letztere ist nicht magnetisch, während das in der Natur gebildete Andeutungen von Magnetismus zeigt [2]). Jedoch gelingt es auch, künstliches magnetisches herzustellen. Eisenoxyd ist nicht flüchtig, obgleich das Vorkommen von Eisenglanz an den Kratern feuerspeiender Berge zu einem solchen Schlusse leiten könnte. Mitscherlich hat indessen nachgewiesen, dass dieses Mineral hier nicht durch Sublimation, sondern durch Contact von Wasserdampf mit Eisenchloriddampf bei höherer Temperatur durch gegenseitige Zersetzung unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und krystallisirtem Eisenoxyd entstanden sei [3]).

Eisenoxyd ist unschmelzbar, ausgenommen bei sehr hohen Temperaturen und dann selbst nicht, ohne einen Verlust an Sauerstoff zu erleiden und in Oxydoxydul überzugehen [4]). Wenn Eisenoxyd in Berührung mit metallischem Eisen stark erhitzt wird, so wird es schon bei geringer Temperatur zu Oxydoxydul reducirt. Schneidet man dünnen Eisendraht in kurze Stückchen, legt diese auf den Boden eines schmiedeisernen Tiegels, wirft etwas Eisenoxyd darauf, füllt den übrigen Raum des Tiegels wieder mit zerschnittenem Draht, setzt das Ganze in einen bedeckten Thontiegel und erhitzt stark, so findet man nach dem Abkühlen den Draht so fest zusammenhängend, dass es nöthig ist, den Tiegel mit Meissel und Hammer zu zerschlagen. Das Eisenoxyd ist durch ein feines, krystallinisches, schwarzes Pulver ersetzt, welches vom Magneten angezogen wird und bei der Analyse 73,9 Proc. Eisen, d. h. 1,5 Proc. mehr als gewöhnliches Oxydoxydul ergiebt.

Eisenoxyd kann leicht in den metallischen Zustand übergeführt werden, wenn es in Berühung mit einem der folgenden Körper: Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak oder Cyan, zur Rothglut erhitzt wird.

Man stellt in der Technik Eisenoxyd im Zustande eines amorphen Pulvers in grossen Mengen dar. Dasselbe zeigt sehr verschiedene Farben, je nach der Darstellungsweise. Es wird vielfach als Farbstoff bei der Thonwaarenfabrikation gebraucht, wo es rothe, braune und veilchenfarbene Töne hervorbringt [5]). So geben manche Salze des Eisenoxyds, wie das basische und das neutrale schwefelsaure und das salpetersaure, nach dem Glühen Producte von sehr schöner rother, dunkelrother und schwarzbrauner Farbe [6]). Eisenoxyd wird auch vielfach angewendet, um Spiegelglas zu poliren, und wird zu diesem Zwecke dargestellt durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul (grünem Vitriol) bei Rothglut, Mahlen, Pulvern und Schlämmen des „Colcothar" genannten Rückstandes. Das rothe Pulver, welches unter dem Namen „Todtenkopf, Englisch-Roth, Rouge" zum Poliren von Silberwaaren verkauft wird, ist gleichfalls nur ein

---

[1]) G. Rose, Pogg. Ann. 74, S. 440. — [2]) H. Rose, Ann. Chem. 1851, 1, S. 121. — [3]) Pogg. Ann. 15, S. 630. — [4]) Pogg. Ann. 74, S. 440. — [5]) Brogniart, Traité des Arts céramiques 1844. — [6]) Berzelius, Tr. 2, p. 668.

sehr fein gepulvertes Eisenoxyd. Percy entdeckte in einer Probe davon, welche er analysirte, Quecksilber, eine Zuthat, die man stets vermeiden sollte, denn es wird dadurch vielleicht die Arbeit des Polirers erleichtert, aber die Abnutzung des Gegenstandes sehr befördert. Eine ausgezeichnet schöne, glimmerige Art von Eisenoxyd kann man erhalten, wenn man eine Mischung von einem Theil getrockneten schwefelsauren Eisenoxyduls mit zwei oder drei Theilen gewöhnlichen Kochsalzes sorgfältig erhitzt. Es bildet sich Natriumsulfat, welches zugleich mit einem etwaigen Ueberschuss an Kochsalz durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. Das so dargestellte Product soll sich besonders zum Poliren eignen. Es ist sehr unlöslich, selbst heisse Chlorwasserstoffsäure wirkt nur schwierig darauf ein.

Glüht man Eisenoxyd mit einem Ueberschuss von Schwefel, so erhält man Eisensulfid, während schweflige Säure entweicht. — Bei hohen Temperaturen vertritt gegenüber beständigen Basen das Oxyd die Stelle einer Säure. So bildet es schmelzbare Verbindungen mit Kalk [1]). Erhitzt man es heftig mit Kalium- oder Natriumcarbonat, so entwickelt sich Kohlensäure, und lässt man nun Wasser auf das Product einwirken, so löst sich kaustisches Alkali, während Eisenoxyd zurückbleibt.

Eisenoxyd ist unlöslich in Wasser oder in Lösungen der Alkalien oder des Ammoniaks. Es löst sich in Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoff- und verschiedenen anderen Säuren, aber im krystallisirten Zustande oder nach dem Glühen nur äusserst langsam, selbst bei Anwendung von Wärme, ohne Sauerstoff- oder Chlorentwickelung. Das beste Lösungsmittel ist Chlorwasserstoffsäure. Wenn man die Lösung eines geglühten Oxyds in dieser Säure vornehmen will, so thut man am besten, zuerst das Oxyd durch Erhitzung bis zur Rothglut in einem Porzellantiegel, welcher mit einem gelochten Deckel versehen ist, oder in einem Porzellanschiffchen, welches in ein Glasrohr gestellt wird, unter Einführung eines Stromes von Wasserstoff- oder Leuchtgas, zu reduciren, was leicht innerhalb eines Zeitraumes von wenigen Minuten gelingt. Das erhaltene metallische Eisen löst sich dann sehr schnell auf, und das sich bildende Eisenchlorür kann, wenn es nöthig ist, ohne Schwierigkeit durch Kochen mit etwas Kaliumchlorat oder Salpetersäure in Eisenchlorid übergeführt werden. Man gewinnt so bedeutend an Zeit.

Wenn man Borax am Platindraht mit geringen Mengen Eisenoxyd vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme erhitzt, so erhält man eine in der Hitze gelbe, in der Kälte farblose Perle. Bei Anwendung grösserer Mengen Oxyd wird die heisse Perle roth, die kalte gelb: Farben, die bei noch mehr verstärktem Zusatze immer tiefer werden. In der Reductionsflamme erhält man eine flaschengrüne Perle, welche auf Kohle mit Zusatz von Zinn erhitzt nach längerem Blasen vitriolgrün wird. Mit Phosphorsalz erhält man in der Oxydationsflamme eine in der Hitze gelbrothe, beim Erkalten erst gelb, dann grünlich, zuletzt farblos werdende Perle.

---

[1]) I, S. 46.

Bei grösserem Zusatze von Eisenoxyd wird die Perle in der Hitze dunkelroth, bei der Abkühlung zuerst braunroth, dann schmutziggrün, in der Kälte bräunlichroth. Die Farben verschwinden unter der Abkühlung schneller als bei Boraxperlen. In der Reductionsflamme ändert sich die Perle bei geringem Zusatze nicht, während sie bei grösserem Zusatze im heissen Zustande roth, bei der Abkühlung zuerst gelb, dann grünlich, zuletzt röthlich erscheint. Bei der Behandlung mit Zinn auf Kohle wird die Perle zuerst grün, dann farblos [1]).

Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat.

Eisenoxyd verbindet sich mit Wasser zu bestimmten Hydraten, welche den gesammten Wassergehalt bei Rothglut verlieren. Das Hydrat wird in Form eines voluminösen, röthlichbraunen Niederschlages durch Ammoniak oder kaustisches Kali oder Natron aus den Lösungen der Oxydsalze, z. B. des Chlorids, gefällt. Es hält dann einen Theil des Fällungsmittels, falls dies ein fixes Alkali war, zurück, welcher nicht durch Waschen daraus entfernt werden kann. Der frisch gefällte Niederschlag hat die Formel $Fe_2O_3, 3HO = H_3FeO_6$; er ist in diesem Zustande leicht in Säuren löslich und erscheint unter dem Mikroskop vollständig amorph. Bewahrt man ihn aber einige Zeit unter Wasser auf, so wird er krystallinisch, löst sich weit schwieriger in Säuren und geht in eine Zusammensetzung über, welche der Formel $2Fe_2O_3, 3HO = H_3Fe_2O_9$ entspricht, verliert also die Hälfte seines ursprünglichen Wassergehaltes [2]). Wird er in Wasser drei oder vier Minuten lang gekocht, so geht seine Zusammensetzung in $Fe_2O_3, HO = H_3Fe_3O_{12}$ über, und wenn er der Einwirkung von Wasser von 160 bis 186° C., z. B. in geschlossenen Röhren, acht Tage lang ausgesetzt wird, so verliert er, wie Senarmont fand, seinen Wassergehalt ganz [3]). Schiff untersuchte eine Probe von Eisenoxydhydrat, welches länger als 15 Jahre unter Wasser gewöhnlicher Temperatur gelegen hatte, und fand dieselbe Zusammensetzung [4]).

Das Hydrat wird durch eine sieben bis acht Stunden dauernde Einwirkung kochenden Wassers sehr verändert. Es färbt sich dann ziegelroth und wird in diesem Zustande kaum von starker, kochender Salpetersäure angegriffen; concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es nur bei Siedehitze oder nach langer Einwirkung. In der wichtigen Originalabhandlung von Graham über die Dialyse werden einige interessante Bemerkungen über Eisenoxydhydrat mitgetheilt. Wenn er eine Lösung sehr basischen Eisenchlorids der Dialyse unterwarf, erhielt er eine wässerige, fast reine Lösung von Eisenoxyd. Wasser, welches ungefähr 1 Procent dieses Hydrats in Lösung hält, hat die dunkelrothe Farbe des Venen-

[1]) Plattner, Probirkunst 1853, S. 146. — [2]) Buchner, Gmelin's Handbuch 5, S. 198. — [3]) Ann. de chim. et de phys. 1851, 32, p. 146. — [4]) L. u. K. Jahresber. 1860, S. 188.

blutes. Diese Lösung kann durch Kochen bis zu einem gewissen Punkte concentrirt werden, dann aber gerinnt sie, d. h. das Hydrat scheidet sich aus und coagulirt zu einer gallertartigen Masse. Das Coaguliren wird auch in der Kälte durch Spuren von Schwefelsäure, einfachen oder kohlensauren Alkalien, schwefelsauren und neutralen Salzen im allgemeinen herbeigeführt, nicht aber durch Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Essigsäure, noch durch Alkohol oder Zucker. Der coagulirte Körper hat eine tiefrothe Farbe und gleicht einem Blutkuchen, ist aber durchscheinender; hat er sich einmal gebildet, sei es durch Niederschlagsmittel, sei es durch freiwillige Ausscheidung im Laufe der Zeit, ohne dass irgend etwas zu der Lösung des Eisenoxyds gefügt worden war, so ist er nicht mehr in Wasser, weder heissem noch kaltem, löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren. Kurz, es ist das gewöhnliche Eisenoxydhydrat, so dass wir eine lösliche und eine unlösliche Form dieser Substanz im colloidalen Zustande annehmen müssen. Graham ist der Ansicht, natürlicher Rotheisenstein in nierenförmigen Concretionen sei eine Colloid-Substanz. Es giebt auch ein lösliches Meta-Oxyd des Eisens, welches durch lange Einwirkung von Hitze auf eine reine Lösung des essigsauren Salzes erzeugt wird. Die kennzeichnenden Eigenschaften dieser Substanz, welche ihre allotropische Natur verkünden, sind ihre gelbrothe Farbe und das Opalisiren ihrer Lösung. Durch eine Spur Schwefelsäure oder eines Alkalisalzes wird es vollständig als braune, ockerige Masse gefällt, und ist dann selbst in concentrirten aber kalten Säuren unlöslich [1]).

Der Vorgang beim Erhitzen unter kochendem Wasser kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$Fe_2O_5H_4 = O<{Fe(OH)_2 \atop Fe(OH)_2}$$

und

$$FeO_2H = FeO-OH,$$

d. h. es bilden sich unter Abgabe von Wasser andere Oxyde.

Bei starker Erhitzung für sich oder bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170° spaltet sich das Eisenhydroxyd in Eisenoxyd und Wasser.

Eisenhydroxyde kommen in der Natur als Brauneisenerze vor. Krystallisirt tritt als Seltenheit der Göthit, Rubinglimmer, Nadeleisenstein oder Pyrrhosiderit auf, dem man die Zusammensetzung $FeO_3H_2O = Fe_2H_2O_4$ oder auch $FeHO_2 = FeO-OH$ [2]) zuschreibt, während die gewöhnlichen Brauneisenerze $\left.{H_6 \atop Fe_2}\right\}O_9 = 2FeO_3\,3H_2O = Fe_4H_6O_9$ (mit 60 Proc. Eisen) oder $Fe_4O_3(OH)_6$ zu enthalten pflegen. Wasserreichere Erze (Gelbeisenerze) folgen auch der Zusammensetzung $FeO_3\,2H_2O = Fe_2H_4O_5$ oder $Fe_2O(OH)_4$.

[1]) Phil. Trans. June 13, 1861, p. 208. Man vergl. auch Péan de Saint-Gilles, Recherches sur le sesquioxide de fer modifié par la chaleur. Ann. de chim. et de phys. 1856, 46, p. 47. — [2]) Fittig, Grundriss der unorganischen Chemie, S. 343.

Rost ist ebenfalls Eisenhydroxyd, meist von der Zusammensetzung $2 FeO_3 3 H_2O$, tritt aber auch, namentlich bei langem Verharren ohne Wasserzutritt, in zahlreichen Uebergängen mit geringerer Wassermenge bis zum wasserfreien Eisenoxyde auf[1]).

Eisenoxydsalze.

Eisenhydroxydsalze. Das Eisenhydroxyd verhält sich Basen gegenüber wie eine schwache einbasische Säure.

So wird in

$$FeO_3 H_2O = FeO . OH$$

H vertreten:

1. Im Magneteisenstein durch Fe:

$$\left.\begin{matrix} Fe \\ Fe \end{matrix}\right\} O_4 = \begin{matrix} FeO-O \\ FeO-O \end{matrix} > Fe.$$

2. Im Franklinit durch Zn:

$$\left.\begin{matrix} (FeMn) \\ (Fe, Zn) \end{matrix}\right\} O_4 = \begin{matrix} (Fe, Mn)O-O \\ (Fe, Mn)O-O \end{matrix} > (Zn, Fe).$$

3. Im Delafossit durch Cu:

$$\left.\begin{matrix} Fe \\ Cu \end{matrix}\right\} O_4 = \begin{matrix} FeO-O \\ FeO-O \end{matrix} > Cu.$$

4. Im Eisenkalk und Eisenbaryt durch Ca und Ba:

$$\begin{matrix} FeO-O \\ FeO-O \end{matrix} > Ca \quad \text{und} \quad \begin{matrix} FeO-O \\ FeO-O \end{matrix} > Ba.$$

Ebenso, wie bereits im Franklinit das Doppelatom Eisen Fe zum Theil durch Mangan vertreten ist, finden sich auch andere Verbindungen, in denen es ganz ersetzt ist, nämlich:

5. Ceylonit: $\left.\begin{matrix} Al \\ Fe \end{matrix}\right\} O_4.$

6. Chromeisenerz: $\left.\begin{matrix} Cr \\ Fe \end{matrix}\right\} O_4.$

Eisenkalk und Eisenbaryt. Eisenoxyd und Kalk verbinden sich ebensowohl auf trockenem wie auf nassem Wege. Pelouze hat eine Verbindung von der Formel $4 CaO, Fe_2O_3$ beschrieben. Sie wird durch Ueberschuss an Kali aus einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium und Eisenchlorid in dem Verhältniss von vier zu einem Aequivalent gefällt. Es ist ein leichtes, amorphes, schneeweisses Pulver, welches an der Luft braun wird infolge der Bildung von Calciumcarbonat und Freiwerdens von Eisenoxyd. Man kann es aber bei Ausschluss der Luft lange Zeit aufbewahren. Nach der Darstellung ist es zuerst stets mehr oder weniger braun gefärbt von Eisenoxyd, welches erst im Laufe einiger Stunden nachträglich in die chemische Verbindung mit Kalk eingeht, worauf dann der Nieder-

[1]) Ueber Bildung, Verhütung und Zusammensetzung des Rostes lese man im dritten Buche dieses Bandes nach.

schlag weiss wird, obwohl er fast zur Hälfte seines Gewichtes aus Eisenoxyd besteht. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sowohl reinem als zuckerhaltigem. Die Verbindung ist sehr unbeständig und wird schon durch Kohlensäure oder durch Kochen mit einem löslichen kohlensauren Salze zerlegt, aber man kann sie mit kaustischem Kali kochen, ohne dass sie sich verändert [1]).

Eisenbaryt lässt sich auf gleiche Weise bilden.

Magnetisches Eisenoxydoxydul.

Magnetisches Eisenoxydoxydul, Fe_3O_4 oder FeO, Fe_2O_3 oder $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\} O_4 = \begin{matrix}FeO-O\\FeO-O\end{matrix}>Fe$, krystallisirt im regulären System. Es kommt in scharf ausgebildeten Krystallen in der Natur vor und auch in Producten, die bei verschiedenen metallurgischen Operationen fallen, besonders bei denen des Eisenhüttenwesens, gewöhnlich als Octaëder, aber auch in Rhomben-Dodecaëdern, die in Schönheit fast den wohlbekannten natürlichen Krystallen von Traversella und vom Lake Champlain gleichen; in manchen Schlacken sind kleine Octaëder in der Weise an einander gewachsen, dass sie beim ersten Blick als Säulen erscheinen. Das Eisenoxydoxydul ist schwarz, sowohl in der Masse, als im Pulver und Strich; seine Krystalle haben metallischen Glanz. Es ist undurchsichtig. Das specifische Gewicht des natürlich vorkommenden Eisenoxydoxyduls schwankt zwischen 4,98 und 5,20. Es ist nicht flüchtig und nur bei sehr hohen Temperaturgraden schmelzbar. Bei manchen Eisenhütten-Processen, bei welchen Luftströme mit starkem Stechen auf geschmolzenes Gusseisen geleitet werden, werden grosse Mengen kleiner, hohler, kugelförmiger Körper erzeugt, welche gleich einem Regen niederfallen. Sie werden stark vom Magneten angezogen. Man kann sie massenweise von der Hüttensohle oder selbst von den Kleidungsstücken, besonders der Hutkrämpe auflesen. Diese Kügelchen enthalten ausser Eisenoxydoxydul auch noch Kieselsäure, welche sich gallertartig bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ausscheidet. Sie sind u. a. in dem metallurgischen Laboratorium der königlichen Bergschule zu London von Smith analysirt worden und ergaben folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul	28,91
Eisenoxyd	37,44
Kieselsäure	24,10
Thonerde mit geringen Mengen von Mangan, Kalk und Magnesia	9,55
	100,00
Metallisches Eisen in Procenten	48,70

[1]) Ann. de chim. et de phys. 1851, 33, p. 5.

Obige Menge des Eisenoxydes würde 16,85 Eisenoxydul erfordern zur Bildung von Oxydoxydul, und es bleiben daher 12,06 Eisenoxydul in Verbindung mit Kieselsäure übrig. Angenommen, der Gesammtgehalt an Eisen wäre als Oxydul vorhanden und mit Kieselsäure verbunden, so würde sich ein Mangel an Kieselsäure von 2,57 ergeben. Thonerde rührt wohl hauptsächlich aus der Asche der Koks her, unter deren Bedeckung das Gusseisen beim Fein-Processe geschmolzen wird. Da Kieselsäure das Eisenoxyd bei hoher Temperatur unter Bildung dreibasischen Eisenoxydulsilicats und Freimachen von Sauerstoff zersetzt, so könnte wohl diese Einwirkung vor sich gehen zu der Zeit, wo die Kügelchen ausgeworfen werden, und der frei gewordene Sauerstoff vielleicht in irgend einer Weise die Ursache des Auswurfes sein. Erhitzt man festes Eisenchlorür mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat in einem Tiegel, so bildet sich Oxydoxydul, welches, nachdem es mit Wasser ausgesüsst ist, im Zustande eines schwarzen krystallinischen Pulvers zurückbleibt, das sich trocknen lässt, ohne sich höher zu oxydiren [1]). Bringt man Oxydoxydul, sei es im wasserhaltigen oder im wasserfreien Zustande, in ein geschlossenes Gefäss mit so viel Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, als gerade hinreicht zur Lösung des vorhandenen Oxyduls, so bleibt das Oxyd unzersetzt zurück.

Eisenhydroxydoxydul oder Eisenoxydoxydulhydrat.

Eisenoxydoxydul verbindet sich mit etwa 7 Proc. Wasser zu einem Hydrate. Ein solches Hydrat ist die Verbindung, welche sich so schnell unter der Einwirkung der Luft auf dem weissen, durch Kali- oder Natronlösung in Eisenoxydulsalzen hervorgebrachten Niederschlage bildet. Es ist zuerst dunkelgrün, wird dann schwarz und bei längerer Einwirkung der Luft endlich vollständig in braunes Eisenoxydhydrat umgewandelt. Man kann es auch unmittelbar darstellen, wenn man Kali, Natron oder Ammoniak zu einer im richtigen Verhältniss gemischten Lösung von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen setzt. So gefällt und getrocknet erhält man es als geronnene schwarze Masse, deren Bruch glasig und deren Pulver braun ist. Es ist, wie das wasserfreie Oxydoxydul magnetisch. Erhitzt man es in einem geschlossenen Gefässe, so verliert es sein Wasser. Oxydoxydulhydrat wird auch erhalten durch Kochen von Eisenfeilspänen im Ueberschusse mit Wasser und Eisenoxydhydrat, welches am besten durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung von Eisenchlorid und sorgfältiges Auswaschen, unter Vermeidung des Trocknens des Niederschlages hergestellt wird. Das Wasser wird unter Entwickelung stinkenden Wasserstoffgases zersetzt, und zwar so lange, bis sich

[1]) Liebig und Wöhler, Berzelius, Tr. 2, p. 672.

eine so grosse Menge Oxydul gebildet hat, wie zur Bildung von Oxydoxydul aus dem vorhandenen Oxyd nöthig ist. Das Product ist ein schwarzes pulverförmiges Oxydoxydulhydrat, aus welchem das überschüssige metallische Eisen leicht durch Zerreiben unter Wasser und Abschlämmen entfernt werden kann.

Hammerschlag.

Erhitzt man Eisen zur Rothglut, wie dies z. B. beim Glühen von Blech geschieht, oder zu einer noch höheren Temperatur, wie sie beim Schmieden und Walzen des Stabeisens angewandt wird, so bekleidet sich seine Oberfläche mit einem Oxyde, welches in grosser Menge sich davon trennt, wenn man das Metall im kalten Zustande biegt oder hämmert, oder es im heissen Zustande in kaltes Wasser taucht. Dieses Oxyd nennt man Hammerschlag, Eisensinter (Schmiede- oder Walzsinter) oder Glühspan (*iron scale, hammer slag, battiture de fer*). Es ist schwarz, undurchsichtig, schwach metallisch glänzend, schmelzbar in hoher Temperatur und sehr magnetisch.

Schon Berzelius untersuchte ein Stück Eisen, welches 24 Stunden hindurch im Ofen gewesen war, und fand es bedeckt mit einer 3 mm starken Kruste, welche beim Bruche sich als aus zwei bestimmt verschiedenen Lagen bestehend darstellte. Die innere war dunkelfarbig, blasig, ohne grossen Glanz und schwach magnetisch; die äussere zeigte an ihrer Oberfläche eine schwache Schicht Oxyd, welches dort eine rothe Färbung hervorrief, war im Bruche dicht, glänzend und von eisengrauer Farbe, dabei hart, zähe und mehr magnetisch als die innere Lage. Diese beiden Lagen sind getrennt von Mosander analysirt worden und ergaben die folgende Zusammensetzung nach Procenten:

	Innere Lage	Aeussere Lage
Eisenoxydul	72,92	64,23
Eisenoxyd	27,08	35,77

Bei einer ferneren Trennung der äusseren Lage in einen äusseren und inneren Theil fand Mosander, dass das Verhältniss des Eisenoxyds von aussen nach innen abnahm; während die ganze innere Lage durch und durch gleichartig war und ihre Zusammensetzung der Formel $6FeO, Fe_2O_3$ entsprach [1]).

Die folgenden Experimente über die Bildung von Hammerschlag sind in dem Laboratorium Percy's von Smith ausgeführt worden. Das Eisen, welches zu den Versuchen angewendet wurde, bestand in einem Stück eines schmiedeisernen Stabes von 2,5 cm Quadrat im Querschnitt und 12 cm Länge, ferner in sechs Stücken flachen Bandeisens von 12 cm Länge, 2,9 cm Breite und 0,16 cm Dicke, welche auf ein-

[1]) Berzelius, Tr. 2, p. 674.

ander gehäuft, aber durch der Quere nach dazwischen gelegte Stücke starken Eisendrahtes von einander getrennt gehalten wurden. Das Ganze legte man auf einen feuerfesten Ziegel und erhitzte es in der Muffel, indem man die Temperatur langsam von Kirschrothglut bis zu heller Rothglut steigen liess. Nach zwei und einer halben Stunde wurde eines der Stücke Bandeisen herausgenommen und nach der Abkühlung geprüft. Der gebildete Hammerschlag liess sich leicht von der Oberfläche des Eisens trennen und zeigte sich als aus drei Schichten bestehend:

1. Aeussere Schicht. — Farbe röthlichgrauschwarz; Glanz matt, an manchen Stellen schwach metallisch; spröde; sehr dünn, an einzelnen Stellen durch Blasen gehoben; nicht vom Magnet angezogen; fein gepulvert von purpurrothbrauner Farbe.

2. Mittlere Schicht. — Farbe grauschwarz; Glanz metallisch; Bruch hell und faserig-krystallinisch; die Fasern gingen rechtwinkelig zu der Oberfläche; stark vom Magnet angezogen; Pulver schwarz; Dicke etwa 0,8 mm; diese Schicht bildete den Haupttheil des Hammerschlages.

3. Innere Schicht. — Sie haftete an der Oberfläche des Eisens und bildete eine dünne, schwarze, krystallinische Lage, welche mit zahlreichen, sehr kleinen octaëdrischen Krystallen bedeckt war. Durch Biegen liess sie sich leicht vom Eisen trennen, wobei sich auch herausstellte, dass die Oberfläche des Eisens selbst an manchen Stellen mit solchen kleinen Krystallen bedeckt war; das Pulver war schwarz und wurde vom Magnet angezogen, indessen schwächer als das der mittleren Schicht.

Die drei Schichten wurden sorgfältig von einander getrennt und ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

	I. Aeussere Schicht	II. Mittlere Schicht	III. Innere Schicht
Eisenoxydul	1,20	59,49	73,81
Eisenoxyd	98,80	40,51	26,19
	100,00	100,00	100,00
Eisen in Proc.	70,09	74,64	75,74
Formel	Fe_2O_3	$3Fe_2O_3 + 10FeO$ oder $3Fe_3O_4 + 7FeO$	$Fe_2O_3 + 6FeO$ oder $Fe_3O_4 + 5FeO$

Der Versuch wurde fortgesetzt, die Hitze der Muffel von heller Rothglut bis zu gelblicher Weissglut gesteigert, nach Verlauf von zwei Stunden ein zweites Stück Bandeisen herausgenommen und dessen Hammerschlag wie beim ersten geprüft. Man fand gleichfalls drei Schichten, welche bezüglich der physikalischen und äusseren Kennzeichen den soeben beschriebenen glichen. Es wurde nur die äussere und mittlere Schicht analysirt und das folgende Resultat erhalten:

	I. Aeussere Schicht	II. Mittlere Schicht
Eisenoxydul	0,69	52,01
Eisenoxyd	98,63	47,67
	99,32	99,68
Eisen in Proc. . . .	69,58	72,39
Formel	Fe_2O_3	$2\,Fe_2O_3 + 5\,FeO$ oder $2\,Fe_3O_4 + 3\,FeO$

Man liess hierauf den Ofen abkühlen und nahm erst am folgenden Morgen die zurückbleibenden Eisenstücke aus der Muffel. Die innere Schicht Hammerschlag, welche von einem der Bandeisenstücke getrennt wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul	53,23
Eisenoxyd	46,77
	100,00
Eisen in Proc.	74,14
Formel	$2\,Fe_2O_3 + 5\,FeO$ oder $2\,Fe_3O_4 + 3\,FeO$

Der Hammerschlag an dem Quadrateisenstabe hatte ähnliche äussere Merkmale, wie der vorher beschriebene an den Bandeisenstücken, und war grösstentheils aus drei Schichten zusammengesetzt, deren äussere und mittlere folgende Zusammensetzung ergaben:

	I. Aeussere Schicht	II. Mittlere Schicht
Eisenoxydul	0,32	40,94
Eisenoxyd	99,68	59,00
	100,00	100,00
Eisen in Proc. . . .	70,02	73,18
Formel	Fe_2O_3	$2\,Fe_2O_3 + 3\,FeO$ oder $2\,Fe_3O_4 + FeO$

Sammet-Glühspan. Der Quadrateisenstab zeigte an demjenigen Ende, welches an der Rückwand der Muffel gelegen hatte und daher der höchsten Temperatur ausgesetzt gewesen war, einen eigenthümlichen Ueberzug von Hammerschlag oder Glühspan von etwa 1,6 mm Dicke, welcher einen sammetartigen Glanz hatte, dabei warzenförmiges Gefüge und einen krystallinischen Bruch zeigte; seine Unterfläche war matt und liess unvollkommene Krystalle erkennen; das Pulver war von röthlich dunkelbrauner Farbe und wurde vollständig durch den Magneten angezogen.

Dieser Glühspan löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, nur eine Spur flockiger Kieselsäure zurücklassend, und ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul	10,73
Eisenoxyd	89,27
	100,00
Eisen in Proc.	65,93
Formel	$4\,Fe_2O_3 + FeO$ oder $Fe_3O_4 + 3\,Fe_2O_3$

Ein Stück Bandeisen, welches bei einem Versuche mit Dinas-Ziegeln gebraucht worden war, fand sich beim Herausnehmen aus der Muffel vollständig oxydirt, hatte aber seine Form nicht verloren. Es war in einen schwarzen, glasigen, dichten und spröden Hammerschlag umgewandelt; die äussere Oberfläche zeigte schwachen Metallglanz, das Pulver zog der Magnet an. Seine Zusammensetzung ergab sich wie folgt:

Eisenoxydul	54,89
Eisenoxyd	37,49
Kieselsäure (indirect bestimmt) . . .	7,62
	100,00
Eisen in Proc.	68,94

Offenbar finden sich im Hammerschlag zahllose Uebergänge der Oxydationsstufen vom reinen Oxyd durch alle möglichen Oxydoxydulverbindungen bis zum metallischen Eisen, und man kann weder die von Percy angegebene, noch die von anderen angeführte Zusammensetzung $Fe_8O_9 = \left.\begin{matrix}Fe_6\\Fe\end{matrix}\right\} O_4$ als feste chemische Verbindungen ansehen.

Glühoxydoxydul.

Glühoxydoxydul, $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe_4\end{matrix}\right\} O_7$, könnte als eine der zahlreichen Uebergangsstufen zwischen metallischem Eisen und magnetischem Oxydoxydul angesehen werden, oder als ein etwas niedriger oxydirter Hammerschlag $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe_6\end{matrix}\right\} O_9$, wenn man diese Verbindung überhaupt als feste gelten lassen will, wäre nicht dieselbe Zusammensetzung stets wieder durch Glühen von Eisen in Kohlensäure, so lange, bis gerade kein metallisches Eisen mehr vorhanden ist, oder durch Glühen von $FeCO_3$ (Eisencarbonat), so lange, bis gerade alle Kohlensäure (welche sich dabei zum Theil in Kohlenoxyd zersetzt) ausgetrieben ist, herzustellen.

So muss man die Verbindung des Glühoxydoxyduls wohl mit mehr Recht zulassen, als die fragliche Verbindung Fe_8O_9. Man erhält dann folgende feste Eisenverbindungen:

$$\left.\begin{matrix}Fe_0\\Fe_6\end{matrix}\right\}O_6 = Fe_6O_6,\ \text{Oxydul},$$

$$\left.\begin{matrix}Fe\\Fe_4\end{matrix}\right\}O_7 = Fe_6O_7,\ \text{Glühoxydoxydul},$$

$$\left.\begin{matrix}Fe_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_8 = Fe_6O_8,\ \text{Magnetoxydoxydul},$$

$$\left.\begin{matrix}Fe_3\\Fe_0\end{matrix}\right\}O_9 = Fe_6O_9,\ \text{Oxyd}.$$

Eisenoxyduloxyde von einer meist zwischen dem magnetischen und Glühoxydoxydul liegenden durchschnittlichen Zusammensetzung werden erzeugt, wenn metallisches Eisen unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf oder Luft und reducirenden organischen Substanzen erhitzt wird.

Auf diese Weise erzeugt man sehr haltbare, dünne, durchscheinende und daher das Licht je nach ihrer verschiedenen Stärke verschiedenfarbig brechende Schichten auf blankem Gusseisen durch Glühen desselben mit organischen Oelen, besonders Mohn- oder Bucheckernöl in Muffeln.

Auch die sogenannte Inoxydation, d. h. die Herstellung eines glänzenden, haltbaren Ueberzuges von blauschwarzer Farbe auf kohlenstoffhaltigem, besonders schmiedbarem Eisen (z. B. Ofenröhren) durch Glühen desselben in überhitztem Wasserdampf oder heisser Kohlensäure beruht hierauf, und nicht minder die Herstellung der Glanzbleche, welche mit Schichten von Wasser und Holzkohle geglüht und gehämmert werden.

Endlich gelingt es auch, blanke Eisentheile durch Behandeln mit concentrirter Natron- oder Kalilösung, welche mit Eisenoxyd übersättigt ist, mit einem haltbaren grauen Ueberzuge von Oxydoxydul zu versehen [1]).

Die Anlauffarben, welche sich beim Erhitzen blanken Eisens bilden, sind ebenfalls Folge dünner Häutchen derartiger Oxyde.

Eisensäure.

Eisensäure, FeO_4H_2, oder als Anhydrit, FeO_3 [2]). Frémy, Denham Smith und H. Rose haben die Eisensäure untersucht und stimmen bezüglich ihrer Zusammensetzung überein. Man kennt sie nicht für sich allein. Beim Versuche, sie aus ihren Salzen abzuscheiden, zerfällt sie in Sauerstoff und Eisenhydroxyd. Ihre Salze sind durch eine intensiv

[1]) Dingler's Polyt. Journal 257, S. 266. — [2]) Recherches sur les Acides métalliques. Par M. Ed. Frémy. Ann. de chim. et de phys. 1844, 12, p. 364, eine Arbeit, die im Folgenden vielfach benutzt ist.

purpurrothe Farbe gekennzeichnet. Kaliumferrat (eisensaures Kali) ist in Wasser sehr löslich und ertheilt demselben eine schöne veilrothe (violettrothe) Färbung. Durch einen Ueberschuss an Kali wird es niedergeschlagen und zwar mit schwarzer Farbe. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich freiwillig unter Sauerstoffentwickelung, während sich Eisenoxyd niederschlägt und Kali frei wird; bei der Erhitzung bis zum Sieden erfolgt diese Zersetzung sofort. Die Gegenwart fein vertheilter, aufgeschwemmter Materien, z. B. des Eisenoxyds, beschleunigt die Zersetzung, desgleichen sauerstoffhaltiges Wasser. Eigenthümlich ist nach Frémy die Eigenschaft von unterchlorigsauren Salzen, das Kaliumferrat beständiger zu machen, und zwar dermaassen, dass sich eine Lösung dieses Salzes, wenn sie mit einem unterchlorigsauren Alkali gemischt ist, nur sehr langsam zersetzt. Chlor im Ueberschusse zersetzt Kaliumferrat, ebenso Ammoniak, welches Stickstoff entwickelt und Eisenoxyd niederschlägt. Alle starken Säuren zersetzen es und zerlegen die Eisensäure sofort in Sauerstoff und Eisenoxyd. Wenn man Salzsäure zu Kaliumferrat setzt, so wird Chlor und Eisenoxyd gebildet. Organische Stoffe zersetzen das Salz, so dass eine Lösung des letzteren nicht durch Papier filtrirt werden kann.

Bekannt sind als Salze:

Kaliumferrat . . . . . . = FeO_4K_2
Natriumferrat . . . . . . = FeO_4Na_2
Baryumferrat . . . . . . = FeO_4Ba.

Sauerstoff in festem und flüssigem Eisen.

Art und Menge des Sauerstoffs.

Wird dem Eisen, nachdem es durch Oxydation aller fremden Bestandtheile ganz oder grösstentheils beraubt ist, fernerhin Sauerstoff zugeführt, so nimmt es Sauerstoff auf, sowohl im flüssigen, d. h. geschmolzenen Zustande, als auch schon im festen, aber stark erhitzten Zustande. Ob der Sauerstoff dem Eisen nach seiner Erstarrung und Erkaltung gleichmässig beigemischt, ob ganz oder theilweise mit demselben zu Oxydul oder Oxydoxydul verbunden ist, lässt sich durch die Analyse schwer entscheiden. Die mikroskopische Untersuchung lässt auf eine Verbindung schliessen, welche nicht in der ganzen Masse des Eisens gleichmässig vertheilt ist, sondern sich absondert und oft nach bestimmten Gesetzen gruppirt.

Die im festen Flusseisen aufgefundenen Sauerstoffmengen wechseln sehr, obwohl sie der Regel nach nicht über 0,25 Proc. hinausgehen. Nur Bender fand im entkohlten Bessemereisen 0,34, Tucker sogar 1,74, Parry endlich 2,04 Proc.[1]).

[1]) Howe, Engineering and Mining Journal 1887, 2, p. 351.

Im festen Schweisseisen findet sich oft viel mehr Sauerstoff; dann aber offenbar als Oxydoxydul (Glühspan) oder als Bestandtheil der Schlacke. Ledebur fand 0,515 Proc.; jedoch ist hiermit keineswegs die obere Grenze erreicht, die vielmehr im verbrannten Eisen überhaupt nicht besteht, es sei denn, dass alles Eisen oxydirt wäre.

Wo die Grenze desjenigen Sauerstoffs zu suchen ist, welcher während des flüssigen Zustandes mit dem Eisen verbunden, von demselben also gelöst wurde, und desjenigen, welcher nach dem Erstarren in hoher Temperatur eindrang, ist bei der leichten Wanderung des Sauerstoffs von Molecül zu Molecül und bei der Lockerheit der Gefügetheile des Eisens in hohen Hitzegraden wohl niemals mit Sicherheit zu entscheiden.

Eine sorgfältige Arbeit Ledebur's[1]) über den Sauerstoffgehalt des Eisens ergab folgendes:

Drei Proben überblasenen Eisens vom basischen Bessemerprocesse in Hörde, vor dem Spiegeleisenzustande entnommen, enthielten:

Kohlenstoff	0,037	0,123	0,050
Silicium	0,001	0,000	0,000
Schwefel	0,059	0,093	0,057
Phosphor	0,038	0,077	0,085
Mangan	0,000	Spur	0,000
Kupfer	0,046	0,095	0,061
Kobalt, Nickel	0,064	0,140	0,110
Sauerstoff	0,244	0,187	0,171

Ledebur[2]) fand ferner:

Im grauen Roheisen	0,000	Proc. Sauerstoff
Im Flammofenflusseisen von Oberhausen	0,035	„ „
Im Flammofenflusseisen von Bochum	0,047	„ „
Im Thomaseisen (vor vollendeter Entphosphorung) vom Rheinischen Stahlwerke	0,068	„ „
Im Thomaseisen (n. vollendeter Entphosphorung) von ebendaher	0,096	„ „
Im Schweisseisen von Gutehoffnungshütte	0,515	„ „

Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf Eisen ist sehr erheblich, sobald er 0,1 Proc. erreicht und überschreitet. Er erzeugt dann Rothbruch und ruft mehr und mehr die Merkmale des verbrannten Eisens hervor.

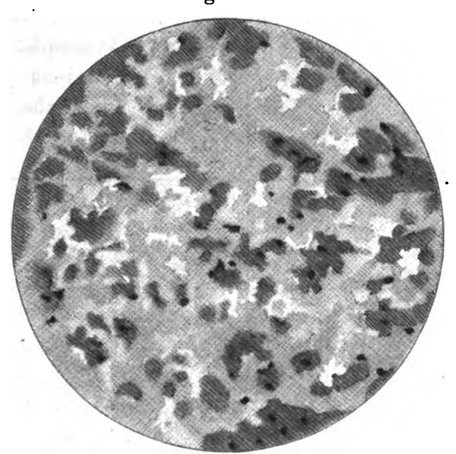
---

1) Stahl u. Eisen 1882, S. 183. — 2) Die Zahlen sind Mittelzahlen. Vergl. Sächs. Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen 1883, S. 19.

Verbranntes Eisen.

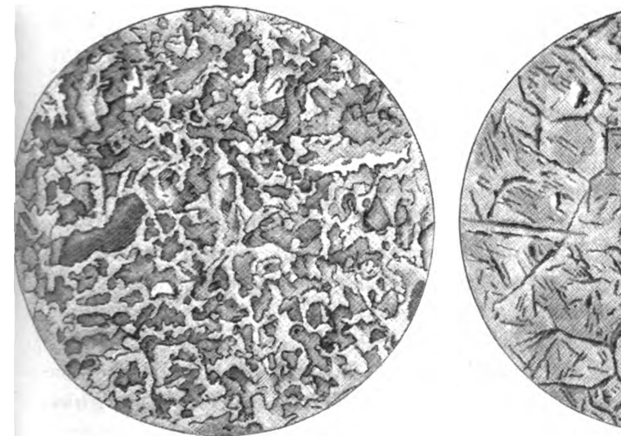
Die ersten Einflüsse des Sauerstoffs auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens zeigen sich an dem Kleingefüge unter dem Mikro-

Fig. 200.



Wenig verbrannter Tiegelgussstahl.

Fig. 201. Fig. 202.



Wiederbelebter Tiegelgussstahl. Ganz verbrannter Tiegelgussstahl.

skop, wie die nach Zeichnungen abgebildeten Figuren 200, 201 und 202 beweisen.

Von dem Verfasser waren sechzehn Proben in zwei Reihen untersucht worden.

Die zehn Proben der ersten Reihe entstammten denselben Eisenstücken, welche Professor Ledebur zu seiner Abhandlung, Ueber das Verbrennen des Stahls, im „Sächs. Jahrbuch für Berg- und Hüttenwesen“ [1]) benutzt hatte, nämlich Stäben von Quadrat- und Flacheisen, deren eines Ende zum Zwecke des Verbrennens in ein lebhaftes Holzkohlenfeuer bis zur beginnenden Schmelzung eingehalten worden war. Das Verbrennen fand hier also in reducirender Atmosphäre statt.

Das verbrannte und das gesunde Ende eines jeden Stabes ist von Ledebur analysirt worden. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

		Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Schwefel	Sauerstoff	Mangan	Kupfer, Kobalt, Nickel
A. Schweissstahl.								
1) Herdfrischstahl	gesund	0,807	0,023	0,010	0,003	0,058	0,101	0,045
2) Herdfrischstahl	verbrannt	0,726	0,026	0,024	0,007	0,039	0,098	0,028
3) Puddelrohstahl	gesund	0,832	0,113	0,031	0,007	0,060	0,187	0,045
4) Puddelrohstahl	verbrannt	0,868	0,081	0,023	0,004	0,054	0,126	0,026
5) Gärbstahl	gesund	0,827	0,033	0,027	0,004	0,037	0,010	0,053
6) Gärbstahl	verbrannt	0,723	0,033	Spur	0,005	0,043	0,010	0,053
B. Flussstahl.								
7) Bessemerstahl	gesund	0,673	0,207	0,066	0,010	0,007	0,478	0,045
8) Bessemerstahl	verbrannt	0,681	0,209	0,070	0,015	0,024	0,473	0,084
9) Tiegelgussstahl	gesund	0,917	0,098	0,025	0,005	0,045	0,125	0,137
10) Tiegelgussstahl	verbrannt	0,916	0,093	0,025	0,008	0,063	0,150	0,136

Wie weit der aufgeführte Sauerstoff frei oder gebunden und, im letzteren Falle, an welche Stoffe gebunden auftrat, ist nicht angegeben. Aus den Schlussfolgerungen Ledebur's darf man abnehmen, dass er so weit an Silicium und Mangan gebunden war, als diese Elemente zur Deckung ausreichten, dagegen erst, wo ein Ueberschuss auftritt, das Eisen in Anspruch genommen wurde.

Die Proben umfassen 1. Herdfrischstahl, Nr. 1 u. 2; 2. Puddelstahl, Nr. 3 und 4; Gärbstahl, aller Wahrscheinlichkeit Holzkohlengärbstahl, Nr. 5 und 6; Bessemerstahl, Nr. 7 und 8; Tiegelgussstahl, Nr. 9 und 10.

Die erste Nummer bezeichnet jedesmal das gesunde, die zweite das verbrannte oder abgestandene Material.

[1]) Siehe Stahl und Eisen 1883, S. 502.

Diese Proben waren von Martens zur mikroskopischen Untersuchung hergerichtet worden. Alle Proben sind mit Salpetersäure sehr stark geätzt und nicht angelassen, was die Erscheinungen weniger deutlich hervortreten lässt.

Die sechs Proben der zweiten Reihe entstammen einem und demselben Gussstahlstabe, welchen Herr Director M. Böker in Remscheid behandelt und untersucht hat und von dem er für mikroskopische Schliffe geeignete Proben dem Verfasser mitgetheilt hatte.

Der Stahlstab war als verbrannt ausgeschossen worden. Er hatte an den Enden einen sehr groben Bruch, während beim Zerschlagen die Mitte sich als feinkörnig erwies.

Aus dieser Mitte rühren die Proben Nr. 11 und 12 (A).

Ein Stück des grobkörnigen Endes wurde im Koksfeuer ohne Windzuführung, also wieder in reducirender Atmosphäre, erwärmt, leicht überschmiedet und dann in Holzkohlenasche erkalten gelassen.

Es lieferte die Proben 13 und 14 (B).

Ein Stück des anderen grobkörnigen Endes wurde bei gänzlich geöffneter Windform in einem ausgebrannten Koksfeuer erhitzt, bis die Erscheinungen des Verbranntseins ganz deutlich auftraten.

Hiervon sind die Proben 15 und 16 (C) entnommen.

Böker hat alle Proben analysirt und das freie und das an Sauerstoff gebundene Silicium durch Anwendung eines[1]) völlig trockenen Chlorstroms sorgfältig getrennt. Die Kieselsäure blieb dann als Skelett zurück.

Man fand in:

	Kieselsäure		Silicium
Nr. 11 und 12 Probe A	0,140	=	0,065 Proc.
„ 13 „ 14 „ B	0,143	=	0,067 „
„ 15 „ 16 „ C	0,380	=	0,177 „

Da in allen Proben sich die gleiche Menge an Silicium im ganzen, nämlich 0,201 Proc., vorfand, so sind also in:

Probe A	0,136	Proc. Silicium
„ B	0,134	„ „
„ C	0,024	„ „

unoxydirt vorhanden gewesen.

Leider ist eine unveränderte Probe des grobkörnigen Endes nicht analysirt worden; indessen darf auch ohne dies angenommen werden, dass bei dem Glühen im Koksfeuer (Rothglut) eine Reduction der Kieselsäure nicht stattfand, dass also der Gehalt an Silicium und Kieselsäure in beiden Fällen (A und B) der gleiche war, der angegebene Unterschied nur in der Analyse lag[2]), und dass erst bei der Oxydation im Luftstrom

[1]) D. h. so völlig, als überhaupt möglich. — [2]) Er liegt ganz innerhalb wahrscheinlicher Grenzen.

(Probe C) sich eine weitere Oxydation des Siliciums vollzogen habe, was ja eine bekannte Erscheinung beim Verbrennen von Ankern u. s. w. ist, die lange Jahre im Feuer lagen und in denen oft alles Silicium in Kieselsäure umgewandelt ist.

Selbst im Gusseisen ist letzteres der Fall, wie die Analyse einer verbrannten Ofenplatte, welche Ledebur mittheilt, und die 2,328 Proc. Kieselsäure ohne Silicium aufwies, zeigt.

Von den Böker'schen Proben ist für die mikroskopische Untersuchung stets die erste Nummer nur angelassen, die zweite geätzt und angelassen.

Die Aetzung war in allen Fällen sehr schwach (ein Tropfen Salzsäure auf 1 Liter destillirtes Wasser). Die richtige Stärke der Aetzung wurde mit der Lupe beurtheilt. Niemals durften sich Bläschen bilden, sonst war die Säure zu stark, noch durfte sich eine graue Haut bilden, sonst war die Aetzzeit zu lang.

Das zu ätzende Stück wurde durch Chloroform, Alkohol und Aether fettfrei gemacht, das geätzte in Alkohol und Aether getrocknet und dann bei 210° C. angelassen.

Die untersuchten Proben sind theils Schweiss-, theils Flusseisen und hiernach in zwei Gruppen gebracht.

A. Schweisseisen.

Nr. 1. Gesunder Herdfrischstahl zeigt ein ziemlich gleichmässiges Gefüge, ein Mittelding zwischen den Erscheinungen, welche auf S. 127 in Fig. 116 und S. 128, Fig. 118 bildlich zur Anschauung gebracht sind.

Ein helles homogenes Netzwerk umschliesst vielfach geformte Krystallgruppen. Zahlreiche Schweissfugen sind deutlich zu sehen.

Nr. 2. Verbrannter Herdfrischstahl lässt eine Menge weisser Flecke erkennen. Die einzelnen Körner grenzen sich deutlich gegen einander ab und das Homogeneisen bildet nicht das zusammenhängende Netzwerk der Probe Nr. 1. Das Bild ist auffallender Weise annähernd das der Fig. 149 auf S. 145, indessen nur in denjenigen Theilen, welche nicht durch Schweissfugen oder Schlackeneinmengungen gestört sind.

Nr. 3. Gesunder Puddelstahl entstammt einem wohl zufällig sehr schlackenfreien Stücke, zeigt trotzdem eine ziemliche Zahl Schlackeneinschlüsse, ein deutliches, ziemlich feines Netzwerk von Homogeneisen, welches Gruppen von zwei verschiedenartigen Eisenkrystallen, die ein moiréartiges Ansehen bieten, umschliesst.

Nr. 4. Der verbrannte Puddelstahl zeigt wie Nr. 2 eine Menge weisser Flecke, welche zwischen den minder deutlich von einander ge-



trennten Körnern eingemengt sind, während das Netzwerk so gut wie verschwunden ist. Die Schweissfugen sind deutlich, oft zu eigentlichen Rissen ausgebildet.

Nr. 5 u. 6. Der gesunde Gärbstahl Nr. 5 zeigt ziemlich gleiche Kennzeichen mit der Probe Nr. 1 und ebenso der verbrannte Uebereinstimmung mit Nr. 2; indessen sind in Nr. 5 die glänzenden Linien des homogenen Netzwerks schmaler aber zum Theil schärfer ausgebildet, dagegen in Nr. 6 die weissen Flecke als zum Theil spiegelnde Flächen zu sehen, was darauf schliessen lässt, dass diese weissen Flecke nicht etwa Kieselsäure sind, sondern Spaltflächen der sich beim Verbrennen zerklüftenden Krystalle oder Krystallgruppen. In Nr. 6 ist das in Nr. 5 sehr deutliche Netzwerk fast verschwunden.

B. Flusseisen.

Nr. 7. Der gesunde Bessemerstahl bietet fast genau das Bild der Fig. 118 auf S. 128, obwohl das Netzwerk viel schwächer hervortritt als bei den gesunden Schweisseisensorten.

Nr. 8. Der verbrannte Bessemerstahl zeigt mit Fig. 157 auf S. 147 überraschende Aehnlichkeit, weshalb die Vermuthung nahe liegt, dass das jener Abbildung zu Grunde gelegte Stück blasigen Flussstahls wohl auch einer verbrannten Probe angehört haben mag. Auch hier sind die weissen, oft glänzend hervortretenden Flächen kennzeichnend. Sie lassen sich am besten wahrnehmen, wenn man das Object nur unter ganz flachem Winkel beleuchtet.

Nr. 9 u. 10. Weniger kennzeichnend ist in den beiden der ersten Reihe angehörenden Proben von Tiegelgussstahl der gesunde vom verbrannten zu unterscheiden. Hier erscheinen auffallender Weise die weissen Flecke auch schon im gesunden Stahl, treten freilich im verbrannten viel deutlicher hervor und heben sich hier klar von dem in drei verschiedenen Tönen ein krystallinisches Moiré bildenden Grunde ab, in welchem einzelne schwarze Punkte auftreten.

Fig. 199 zeigt das mikroskopische Bild des (unangelassenen) Schliffes und giebt ein kennzeichnendes Bild für wenig verbranntes Tiegelflusseisen.

Die folgenden Proben sind den von Böker eingesandten Stücken, welche, wie vorher erwähnt, alle von einem Stabe stammen, entnommen. Von den zusammengehörigen Proben, von denen eine geätzt, die andere ungeätzt, beide aber angelassen waren, ist stets diejenige beschrieben, welche die deutlichsten Kennzeichen gewährte. Im übrigen zeigt sich zwischen geätzter und ungeätzer Probe der gleichen Art kein Unterschied, ein Beweis, dass nicht etwa durch das Aetzen eine Veränderung

vorgeht, welche ein abweichendes Bild giebt, sondern höchstens eine solche, welche das Bild deutlicher, manchmal auch undeutlicher erscheinen lässt.

Nr. 11 u. 12. Das Bild des anscheinend gesunden Tiegelgussstahls aus der Mitte der Stange ist sowohl nach der nur polirten, wie nach der geätzten und angelassenen Probe einfach das eines jeden dichten Tiegelgussstahles und entspricht dem Bilde der Fig. 127 auf S. 137 [1]).

Nr. 13 u. 14. Der wiederbelebte Tiegelgussstahl derselben Stange, welcher ebenfalls im geätzten Schliffe das beste Bild bietet, ist in Fig. 201, S. 445 dargestellt. Die Erscheinung ist gegen die Proben 11 und 12 gänzlich verändert; eckige Körner sind sichtbar, die zum Theil dicht an einander schliessen, meist aber einzeln oder in Gruppen durch scharfe Abgrenzungen in Form dunkler Linien von einander getrennt sind. Zweierlei Art, beim Anlassen veilfarben und goldgelb erscheinend, sind die Krystalle, welche von einem schwachen gelben Netzwerk umflossen werden. Die dunklen Trennungslinien liegen der Regel nach scharf an den Krystallrändern.

Nr. 15 u. 16. Der ganz verbrannte Tiegelgussstahl, bei welchem auffallender Weise die ungeätzte Probe das klarste Bild bot, ist in Fig. 202 auf S. 445 dargestellt. Die Aehnlichkeit mit Fig. 137 und 138 auf S. 140 fällt in die Augen. Grosse Gruppen von Krystalleisen sind durch starke Linien in meist fünfeckigen Figuren eingeschlossen, nicht unähnlich dem Querschnitt eines säulenförmig abgesonderten Basaltes. Die grossen Gruppen des Krystalleisens sind im Inneren wieder durch zahlreiche Querrisse gespalten, die mehr oder weniger lang, selten die ganze Gruppe durchschneiden. Das ganze Gefüge erscheint vollkommen gelockert.

Schlussfolgerung. Aus diesen allerdings vereinzelten und leider vereinzelt gebliebenen Beobachtungen allgemein gültige Schlüsse ziehen zu wollen, wäre verfrüht, jedoch scheint folgendes zutreffend zu sein:

1. Verbrannter Stahl lässt niemals das glänzende Netzwerk von Homogeneisen hervortreten, welches das unverbrannte Product kennzeichnet.

2. Das Netzwerk verschwindet um so mehr, je sauerstoffhaltiger der Stahl wird.

[1]) Entsprechend der grundlegenden Darstellung Fig. 118, S. 128. Das im Originale (Stahl und Eisen 1886, Bd. XXXI) zu Nr. 10 wiedergegebene Bild ist insofern nicht zutreffend, als sich die dort angegebenen blauen Tröpfchen bei weiteren Vergleichen als von einer falschen Behandlung des Schliffes mit einem schützenden Ueberzuge herrührend herausgestellt haben.



3. Weisse, der Regel nach glänzende Flächen treten (in unangelassenen Schliffen) um so häufiger und deutlicher auf, je verbrannter der Stahl und je grobkörniger sein Gefüge geworden ist.

4. Sobald die Verbrennung bis zur Kieselsäurebildung vorgeschritten ist, zeigen sich bei noch feinkörnigem Gefüge Lostrennungen von Krystalleisenkörpern.

5. Stark verbrannter, grobkörnig gewordener Stahl lässt deutliche Scheidungslinien der einzelnen in sich noch weiter zerklüfteten Körner erkennen.

6. Wiederbelebter, nicht kieselsäurehaltiger Stahl ist nicht von gesundem zu unterscheiden.

7. Wiederbelebter, kieselsäurehaltiger Stahl zeigt zwar eine innigere Vereinigung der Körner, lässt aber noch deutlich die Trennungslinien erkennen.

Stark verbranntes Eisen lässt durch das unter dem Mikroskop erkennbare Gefüge keinen Zweifel, dass zwischen die grösseren Gefügetheile (Körner, Krystalle) Oxydoxydul eindringt und die Festigkeit dadurch vermindert. Gleichzeitig werden aber durch das Verbrennen auch grössere Gruppen von Krystallbildungen begünstigt (vergl. Fig. 121, S. 136).

Ein jedes wirklich verbrannte Eisen zeigt daher auch dem unbewaffneten Auge einen grobkörnigen, der Regel nach stark (diamantartig) glänzenden Bruch. Es ist nach dem Grade des Verbrennens spröde in Kälte und Wärme, lässt sich daher auch, ohne wieder reducirt (regenerirt) zu sein, nicht schmieden [1]). Nicht oxydirtes (schwach verbranntes) Eisen ist dagegen durch Erhitzung auf Schweissglut und einfaches Ausschmieden wieder herzustellen (zu regeneriren).

Sauerstoffarmes Eisen.

Enthält Eisen weniger als 0,1 Proc. Sauerstoff, so verschwindet der nachtheilige Einfluss des Sauerstoffs, und zwar um so mehr, je reicher das Eisen gleichzeitig an Kohlenstoff, Mangan oder Silicium ist.

Müller [2]) glaubt die Minimalgrenze für Kohlenstoff im brauchbaren sauerstoffhaltigen Eisen auf 0,04, von Mangan auf 0,1 Proc. ansetzen zu sollen.

Im Schweisseisen hat selbst ein grösserer Sauerstoffgehalt keinen nachtheiligen Einfluss, weil er in und mit der Schlacke bei jeder weiteren Bearbeitung verschwindet [3]).

---

[1]) Vergl. S. 156.
[2]) Stahl und Eisen 1884, 1, S. 69.
[3]) Verbranntes Schweisseisen ist daher leichter zu regeneriren als Flusseisen.

Uebrigens ist die Maximalmenge der dem Schweisseisen beigemengten Schlacke, welche dessen Festigkeitseigenschaften in dem Maasse beeinträchtigt, als sie an der Zusammensetzung des Querschnitts Theil nimmt, dann zu berechnen, wenn man annimmt, dass sie ganz aus magnetischem Eisenoxydoxydul bestehe.

So fand z. B. Ledebur [1]) in einem Schweisseisen durchschnittlich 0,515 Proc. Sauerstoff; dies würde (bei 27,5 Proc. Sauerstoff im magnetischen Oxydoxydul) 1,8 Proc. Schlacke entsprechen.

[1]) Stahl und Eisen 1884, 1, S. 197.

ZWEIUNDZWANZIGSTER ABSCHNITT.

EINFLUSS VON STICKSTOFF

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

„Es gab vor etwa drei Jahrzehnten eine Zeit, in welcher die Ansicht aufgetaucht war, dass Stickstoff eine sehr wichtige Rolle in der Hüttenkunde des Eisens spiele, ja es wurde von einigen behauptet, dass derselbe einen wesentlichen Bestandtheil aller gewöhnlichen Stahlarten ausmache. Es ist der Nachweis der Gegenwart des Stickstoffs durchaus nicht leicht und seine quantitative Bestimmung in der That eine sehr schwierige Sache. Daher rührt es auch, dass die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Ergebnisse nicht im geringsten übereinstimmen, und deshalb ist es nöthig, dieselben hier ausführlicher zu besprechen.

Aeltere Untersuchungen.

Die Wirkung der Erhitzung des Eisens mit stickstoffhaltigen Substanzen, wie Lederabfällen, Horn, Kaliumeisen-Cyanür war zwar längst bekannt bei dem Processe des „Eisenhärtens", aber erst in verhältnissmässig später Zeit auf Grund chemischer Analysen theoretisch beleuchtet worden.

Berthollet fand vor vielen Jahren, dass Eisen, in einem Strom von Ammoniakgas stark erhitzt, spröde wird, ohne, wie er glaubte, an Gewicht zuzunehmen. Thénard[1]) wiederholte später Berthollet's Versuch und kam zu dem Schlusse, dass Ammoniak durch Berührung mit Eisen bei hoher Temperatur in Stickstoff- und Wasserstoffgas zerlegt wird, und dass bei diesem Processe das Metall, obgleich es eine bemerkenswerthe Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften erleidet, an Gewicht nur sehr unbedeutend zunimmt. Savart[2]) wies nach, dass so behandeltes Eisen um $^1/_{650}$ an Gewicht zunahm, und dass sein specif. Gewicht von 7,78 auf 7,66 sank. Er schrieb die erste Erscheinung der Verbindung des Ammoniaks oder eines seiner Elemente mit dem Metall zu. Despretz[3]) bestätigte Savart's Resultate bezüglich der Zunahme des absoluten und Abnahme des specifischen Gewichtes. Das Maximum der Zunahme war unter fünf Experimenten 11,538 und das Minimum 5,046 auf 100 Gew.-Thle. Eisen, das Mittel 7,798. Diese Versuche

[1]) Traité de chim. 1834, 1, p. 434. — [2]) Despretz, Ann. de chim. et de phys. 1829, 42, p. 122. — [3]) Op. cit.

dauerten gewöhnlich sechs bis acht Stunden. Man wandte Porzellanröhren an und die Temperatur entsprach der Rothglut. Das Eisen wird weiss, spröde, ja selbst zerreiblich, unterliegt dann weniger der Veränderung in Luft und Wasser als gewöhnliches Eisen. Es wird vom Magneten angezogen und löst sich leicht in Säuren. Zuweilen wird das specifische Gewicht auf 5 reducirt. Häufig machte man die Beobachtung, dass das Volumen des Metalls bedeutend zunahm, während das Gewicht nicht mehr als um $^1/_{1000}$ stieg. Wenn Eisen, welches einer solchen Einwirkung von Ammoniak unterlegen hatte, zur Rothglut in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt wurde, so entwickelte sich Ammoniak; behandelte man es mit Schwefelsäure, so zeigte sich das frei gewordene Wasserstoffgas mit Stickstoff gemischt, aber es wurde weniger Gas erzeugt als durch ein gleiches Gewicht reinen Eisens, infolge der Bildung von Ammoniak, welches in grosser Menge in der Lösung nachgewiesen wurde. Despretz bemerkt, dass der kohlige Rückstand, welcher nach der Lösung des mit Ammoniak behandelten Eisens zurückblieb, ein von dem des gewöhnlichen Eisens abweichendes Ansehen hatte, obwohl die Menge des Rückstandes in beiden Fällen ziemlich gleich war.

1840 veröffentlichte Schafhäutl die Ergebnisse von ihm selbst ausgeführter quantitativer Bestimmungen von Stickstoff in Gusseisen. Er benutzte die Methode von Dumas, welche darin besteht, das Eisen im Vacuum zu verbrennen, und eine andere, welche im wesentlichen mit der von Will und Varrentrapp für stickstoffhaltige organische Substanzen angewendeten übereinstimmte, mit der Ausnahme allerdings, dass er statt Natronkalk eine Mischung von kaustischem Kali und Baryt benutzte [1]. In einem weissen Roheisen von Maesteg in Süd-Wales fand er 0,76371 Procent Stickstoff; in grauem Roheisen von Creuzot in Frankreich 0,7202 Procent; in englischem Gussstahl 0,1831 Procent [2], und im Spiegeleisen 1,20 Procent [3].

1850 veröffentlichte Marchand die Resultate einer Forschung bezüglich der Anwesenheit von Stickstoff im Eisen. Er fand, unter Anwendung der Methode Lassaigne's, Stickstoff in zahlreichen Arten Roheisen und in noch grösserem Verhältnisse im Stahl, aber niemals im Schmiedeisen. Die genannte Methode, welcher ausserordentliche Schärfe nachgerühmt wird, besteht darin, dass die stickstoffhaltige Substanz in einer Glasröhre mit Kalium oder Natrium zur Rothglut erhitzt wird. Es bildet sich eine Cyanverbindung, welche durch Wasser ausgezogen werden kann; zu dem wässerigen Auszuge setzt man nun zuerst eine Mischung von Eisen-Chlorür und Chlorid und dann etwas Chlorwasserstoffsäure, worauf sich Berlinerblau niederschlägt. Das Eisen, welches Marchand untersuchte, befand sich im Zustande feinen Pulvers. Bei der besprochenen Methode bildet sich Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz).

---

[1]) Phil. Mag. 1840, 16, p. 44. — [2]) Op. cit. p. 517, 521, 585. — [3]) Prechtl, Techn. Encyklopädie 1847, 15, S. 64.

Eine Mischung von Kohlenstoff und reinem Eisen, wenn sie auch noch so innig war — wie eine solche z. B. erreicht wird, wenn man bernstein- oder benzoësaures Eisenoxyd erhitzt — zeigte, nach Lassaigne's Methode, keine Spur von Cyan. Bei Versuchen mit dem Rückstande von oxalsaurem Eisenoxydul erhielt indessen Marchand einmal schwache Spuren von Berlinerblau.

Erhitzt man Gusseisen mit einem Ueberschusse an Kalium, so wird die Cyanbildung vollständig verhindert; dasselbe Ergebniss erhält man, wenn die Mischung unter freiem Zutritt der Luft erhitzt wird, weil das Kalium in diesem Falle zu leicht in Kali umgewandelt wird.

Als das rückständige Eisen eines Versuches ein zweites Mal untersucht wurde, nachdem es sehr vollständig ausgewaschen und schnell getrocknet war, wurde abermals Berlinerblau gebildet; und da das letztere sich immerfort bildete, so oft auch der Versuch mit derselben Eisenprobe wiederholt wurde, schöpfte Marchand Verdacht, dass der Stickstoff wohl eher aus der atmospärischen Luft als aus dem Eisen stamme. Aus diesem Grunde wiederholte er den Versuch sowohl in einer Wasserstoff- als in einer Kohlensäure-Atmosphäre, und fand, dass zahlreiche Gusseisenproben, welche vorher Berlinerblau in nicht unbedeutender Menge geliefert hatten, jetzt weit weniger davon erzeugten, und dass oft erst nach fünf oder sechs Tagen eine schwache und nicht selten sehr zweifelhafte Andeutung eines blauen Niederschlages am Boden des Glasgefässes erschien. Wie er nun auch die Versuche abänderte mit Rücksicht auf die Art des angewendeten Eisens- oder Stahls, auf das Verhältniss des Kaliums und den Hitzegrad, stets wurden dieselben negativen Resultate erhalten.

Um nun noch zu beweisen, dass Wasserstoff oder Kohlensäure nicht die Bildung von Cyan verhinderten, erhitzte Marchand thierische Kohle mit Kalium in beiden Gasarten und fand, dass Cyan in reichlichem Maasse entwickelt wurde.

Hierauf verschaffte sich Marchand Gewissheit darüber, dass bei der Lassaigne'schen Probe Gusseisen in einer Stickstoffatmosphäre dieses Gas in merklicher Menge absorbirt. Er hielt es infolge dessen auch wünschenswerth, Schafhäutl's Versuche zu wiederholen, und unterwarf Eisen der alten, für stickstoffhaltige organische Verbindungen angewandten Methode, welche darin bestand, dass diese Stoffe mit Kupferoxyd erhitzt wurden, wobei sich Stickstoff im freien Zustande entwickelte, welcher gesammelt und gemessen werden konnte. Es scheint, dass alle möglichen Vorsichtsmaassregeln getroffen wurden, um Genauigkeit zu erzielen. Bei einer Bestimmung mit 10 g fand er 0,0189 Proc. Stickstoff und bei mehreren Verbrennungen von Roheisen und Stahl mit Kupferoxyd erhielt er entsprechende Ergebnisse.

Durch die Methode mit Natronkalk, welche gleichfalls mit aller nur möglichen Vorsicht geleitet wurde, erhielt Marchand folgende Ergebnisse:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1852, Neue Folge, 7, S. 375.

Nr.	Art des Eisens	Herkunft	Stickstoff Proc.
1	Graues Roheisen	Rottleberode	0,009
2	Graues Roheisen, andere Probe	Rottleberode	0,003
3	Stahl einer Feile	England	0,014

120 g Stahl von der zuletzt erwähnten Feile wurde in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung von Wärme gelöst; der Rückstand wog 0,287 g, bestand im wesentlichen aus Erdsilicaten mit Kohlenstoff gemischt und enthielt 0,00047 g Stickstoff.

Bei sechs anderen Versuchen mit englischem, schwedischem und deutschem Roheisen (letzteres von Mägdesprung) wurden genau dieselben Ergebnisse erlangt. Der mögliche Gehalt an Stickstoff überstieg niemals 0,015 Proc. Man hatte sich überzeugt, dass die Gegenwart des Eisens nicht die Genauigkeit der Natronkalk-Methode beeinträchtigte, indem man Roheisen als feines Pulver gemischt mit einer abgewogenen Menge Harnsäure erhitzte, wobei man den sämmtlichen in letzterer enthaltenen Stickstoff erhielt.

Hieraus schliesst Marchand, dass die Gegenwart des Stickstoffs in Roheisen und Stahl nicht mit Gewissheit angenommen werden könne. dass er aller Wahrscheinlichkeit nach niemals 0,02 Proc. erreiche, gewöhnlich beträchtlich weniger betrage, und dass aller Stickstoff, dessen Gegenwart sicher nachgewiesen werden möge, zu fremden eingeschlossenen Stoffen gehöre, die mit keinem grösseren Rechte als wesentliche Bestandtheile des Eisens zu betrachten seien, als etwa eingeschlossene Schlacke; und endlich, dass, wenn kohlenstoffhaltiges Eisen mit Kalium bei Zutritt der Luft zur Rothglut erhitzt werde, Stickstoffabsorption unter Bildung von Cyan stattfinde.

Es wurden drei verschiedene Arten Grafit aus Kunstproducten der Lassaigne'schen Probe unterworfen, ohne dass die geringste Spur Cyan entdeckt werden konnte.

Im Jahre 1852 veröffentlichte Buff die Ergebnisse einiger Versuche, welche er in Liebig's Laboratorium bezüglich stickstoffhaltigen Eisens angestellt hatte [1]). Er giebt an, dass Eisendraht, in einem Strom von Ammoniakgas zur Rothglut erhitzt, brüchig, krystallinisch und weiss wurde, während sein Gewicht um 6 Proc. zunahm, sein specif. Gewicht dagegen von 7,416 auf 7,145 reducirt wurde. Bei der Verbrennung mit Natronkalk bildete sich Ammoniak. Wenn Eisenchlorid in Ammoniakgas zur Rothglut erhitzt wurde, so erhielt er Schuppen zähen metallischen Eisens, welches 0,043 Proc. Stickstoff enthielt, während Eisen, welches auf gleiche Weise aus Eisenoxyd dargestellt wurde, 0,079 Proc. Stickstoff

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1852, 83, S. 375.

besass. Er fand ferner, dass, wenn Eisen mit 1,8 Proc. Kohlenstoff in einem Strom von Ammoniakgas zur Rothglut erhitzt wurde, es seine tief schwarze Farbe verlor, grauweiss wurde und 1,159 Proc. Stickstoff enthielt; das Eisen, welches zu diesem Versuche genommen wurde, war dargestellt durch Reduction von Eisenoxyd in einem Strome Kohlenoxydgases. Endlich fand er in einem Stücke Roheisen, welches aus Raseneisenerz erblasen war, 0,26 Proc. Stickstoff.

Frémy bestätigte die Genauigkeit der von Despretz erlangten Ergebnisse mit Rücksicht auf die Einwirkung des Ammoniaks auf rothglühendes Eisen und zeigte, dass der Stickstoff als solcher, nicht eine Wasserstoffverbindung desselben, sich mit dem Eisen verbinde; denn, meinte er, wenn das stickstoffhaltige Eisen in einer Röhre unter einem Strom von Sauerstoffgas zur Rothglut erhitzt werde, so ändere sich das Metall vollständig in Eisenoxyd um, während Stickstoff frei werde, sich aber keine noch so geringe Spur von Wasser bilde [1]).

Derselbe prüfte die Einwirkung des reinen und trockenen Stickstoffs auf Eisen und fand, dass, „während er sich nur mit grosser Schwierigkeit mit dem Eisen verbinde, welches durch die gewöhnlichen metallurgischen Processe hergestellt sei, diese Vereinigung eher vor sich gehe mit dem Metall im *Status nascens*". So erhielt er stickstoffhaltiges Eisen, indem er Stickstoff über Eisenoxyd im Augenblicke seiner Reduction leitete, gleichgültig, ob letztere durch Wasserstoff oder Kohlenstoff herbeigeführt worden war.

Um kleine Stücke Eisendraht durch Ammoniak möglichst vollständig mit Stickstoff zu sättigen, fand es Frémy nöthig, den Gasstrom drei ganze Tage lang über das rothglühende Metall zu leiten. Er sah sich deshalb nach einer schnelleren Methode um und erreichte nach seiner Meinung vollständig dieses Ziel, indem er wasserfreies Eisenchlorür der Einwirkung eines Stromes trockenen Ammoniakgases bei heller Rothglut aussetzte. Er giebt an, dass dann Chlorammonium entwickelt wird und sich ein sehr merkwürdiges stickstoffhaltiges Salz (*sel amidé*) bildet, welches sofort Wasser zersetzt, unter Bildung von Ammoniak und Eisenoxyd. Er behandelte etwa 200 g Eisenchlorür zu gleicher Zeit auf diese Weise in einem Porzellanrohre. Diese Darstellungsmethode ist übrigens schon vor langer Zeit von Buff [2]) beschrieben worden.

Nach Vollendung des Versuches erscheint das metallische Product im Zustande einer aufgeschwollenen, theilweise geschmolzenen Masse; es ist zuweilen grau, aber oft metallisch weiss und glänzend und als identisch anzusehen mit dem Stickstoffeisen, welches nach Despretz's Methode dargestellt ist; es kann leicht gepulvert werden, ist weniger der Oxydation ausgesetzt als reines Eisen, wird nur langsam von Salpetersäure, aber heftig von Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure angegriffen; bei der Lösung in Säuren bilden sich Eisen- und Ammoniaksalze. Es wird

[1]) Compt. rend. 1861, 52, p. 322. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1852, 83, S. 375.



nicht bei Rothglut zersetzt, von Sauerstoff nur bei hoher Temperatur angegriffen und dadurch zu Eisenoxyd umgeändert; dagegen wird es, einer geringen Hitze in einem Strome trockenen Wasserstoffgases unterworfen, sofort zersetzt unter Bildung von Ammoniak, während reines Eisen zurückbleibt. Es lässt sich leicht magnetisiren und hält, wie gehärteter Stahl, den Magnetismus zurück, indessen, wie es scheint, in geringerem Maasse. Wenn Stickstoffeisen in einem mit Holzkohle gefütterten Tiegel erhitzt wird, so ändert es sich in eine metallische, stahlähnliche Masse um, die grosse Härte erlangt, wenn sie einer gewöhnlichen Härtungsmethode unterworfen wird. Frémy bemerkt, dass, wenn der Stickstoff nach diesen Vorgängen noch im Metall vorhanden ist, das letztere sich doch nicht mehr in dem Zustande des früheren einfachen Stickstoffeisens befindet; denn, wenn man es in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich keine Spur Ammoniak.

Nach Frémy lässt sich das Verhältniss des Stickstoffs in einfachem Stickstoffeisen leicht durch den Verlust an Gewicht bestimmen, welchen das Metall erleidet, wenn es in einem Wasserstoffstrom zur Rothglut erhitzt wird; er fand so, dass die Substanz, welche durch Erhitzung von Eisenchlorür in Stickstoff erzeugt wird, 9,3 Proc. Stickstoff enthielt. Das entspräche der Formel Fe_5N, jedoch ist keine Bürgschaft für die Richtigkeit gegeben, da Frémy selbst bemerkt, dass es nicht sicher sei, ob die so erzeugte Verbindung sich im Zustande absoluter Reinheit befunden hätte; die Temperatur, bei welcher dies Product gebildet wurde, und die es umgebende Wasserstoffatmosphäre konnten leicht Schwankungen in seiner Zusammensetzung veranlassen.

Frémy fand 9,8 Proc. Stickstoff in einem Stücke Stickstoffeisen, welches er dadurch erhalten hatte, dass er ein kleines cylindrisches Stück sehr reinen Eisens zwanzig Stunden lang der Einwirkung von Ammoniak bei Rothglut aussetzte.

Derselbe Analytiker prüfte englische, französische und deutsche Stahlsorten von wohl bekannten Hütten und hohem Rufe im Verkehr und entdeckte Stickstoff in allen, wie sich aus der Entwickelung von Ammoniak ergab, wenn trockenes Wasserstoffgas über feine, in einem Porzellanrohre enthaltene Feilspäne des Metalls bei Rothglut geleitet wurde.

Vor mehreren Jahren schon wurde in dem Laboratorium Percy's die Wirkung von Ammoniak auf Eisen bei hoher Temperatur untersucht. Dick war der Experimentator. Porzellanröhren wurden angewendet, welche den dünnen, in die Form von Spiralen gebogenen Eisendraht aufnahmen. Bei einem Versuche, welcher nur $1^1/_4$ Stunde fortgesetzt wurde, nahm das Gewicht einer solchen Spirale von 254,17 Gew.-Thln. auf 255 Gew.-Thle. zu, während ein anderes Stück geraden dicken Eisendrahtes, das zu gleicher Zeit untersucht wurde, von 302,03 Gew.-Thln. auf 302,60 Gew.-Thle. wuchs; seine Oberfläche war weiss, aber die Veränderung war nur oberflächlich, und beim Biegen fiel der veränderte Theil als Schuppen ab, welche vom Magneten angezogen wurden. Die

Spirale war weiss, merkwürdig spröde und auf dem Bruche sehr glänzend. Es wurde ein Stück der letzteren in Chlorwasserstoffsäure, unter Abschluss der Luft, gelöst; aus der Lösung entwickelte sich bei Zusatz von überschüssigem Kali deutlich Ammoniak. Ein vergleichender Versuch wurde mit einem unveränderten Drahte derselben Art gemacht, aber es zeigte zich keine Spur von Ammoniak.

Bouis suchte auf Veranlassung des Generals Morin nach Stickstoff in Schmiedeisen, Stahl und Roheisen und fand denselben auch in allen Fällen auf [1]). Er wandte die Methode an, trockenes Wasserstoffgas über das zur Rothglut erhitzte Metall zu leiten. Das Gas wurde über eine lange, zur Rothglut erhitzte Säule Bimsstein geführt und dann durch eine Reihe von Glascylindern, welche mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt waren. Bei allen Versuchen wurden zwei Porzellanröhren angewendet, welche in demselben Ofen neben einander lagen, und durch beide gingen Ströme desselben getrockneten Wasserstoffgases. An jede war eine Will'sche Röhre angehängt, welche sehr verdünnte Schwefelsäure von bekannter; durch Titriren bestimmter Stärke enthielt. Das zu prüfende Metall wurde in eine der Röhren gethan, während die andere leer blieb und als Kontrole diente. Bouis giebt an, dass, so oft Eisen oder Stahl in Wasserstoff erhitzt wurde, sich weisser Dampf zeigte, welcher die sauren Lösungen durchdrang, ohne sich zu condensiren; dieser Dampf hatte einen starken Geruch nach verbrannter organischer Substanz, indessen verschieden von dem nach brennendem Horn, und hielt nur wenige Augenblicke an. Das Wasserstoffgas entzog den Stickstoff nur der Oberfläche des Metalls sehr schnell; denn wenn Stahlstäbe, welche der Einwirkung von Wasserstoffgas einen ganzen Tag lang ausgesetzt gewesen waren, abgefeilt und wieder untersucht wurden, so entwickelte sich ebensoviel Stickstoff als Ammoniak, wie beim vorhergehenden Versuche. Hieraus schliesst Bouis, dass die quantitative Bestimmung des Stickstoffs auf diese Weise nur erfolgen kann, wenn das Metall im Zustande sehr feiner Vertheilung angewendet, oder der Process sehr lange fortgesetzt wird [2]).

Im folgenden sind die von Bouis erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt:

---

[1]) Compt. rend. 1861, 52, p. 1195. — [2]) Ebendaselbst.

Art des Metalls	Stickstoff in Proc.	Bemerkungen
Stahl von **Krupp** (Stahlfeder) . .	0,085	Wasserstoffgas war schlecht gereinigt u. schlecht getrocknet.
Stahl von **Krupp** (Stahlfeder) . .	0,011	Sehr dünn und vor dem Versuche mit Aether gewaschen.
Gussstahl in Blättchen	0,059	Die Oberfläche hatte 380 qcm.
Gussstahl in Blättchen	0,037	Zahlreiche Blasen (*beaucoup de boursoufflures*).
Derselbe gefeilt	0,031	
Gussstahl von **Jackson**	0,058	In sehr feinen Spänen von einer Hobelmaschine.
Wootz-Stahl	0,12	In sehr feinen und dünnen Spänen.
Schmiedeisen (*fer doux*) in Blättchen	0,18	Oberfläche von 200 qcm.
Kardendraht	0,14	350 m Länge.
Weisses Roheisen in kleinen Stückchen	0,15	Sehr hart und manganreich.
Graues Roheisen in Stücken . . .	0,00	Das Gewicht variirte nicht.

Bouis giebt endlich an, dass er sehr geringe Mengen Stickstoff auch in den Rückständen gefunden habe, welche durch die Einwirkung von Säuren oder Jod auf Gussstahl von **Jackson** und **Krupp** oder auf Wootzstahl erhalten worden waren.

Boussignault hat das Verhältniss des Stickstoffs in verschiedenen Arten Eisen nach zwei Methoden bestimmt. Bei der ersten machte er die Bestimmung nach dem Volumen, gerade wie bei der ursprünglichen Stickstoffanalyse für organische Verbindungen. Das Metall wird als Draht oder Späne in die Mitte eines gläsernen Verbrennungsrohres geschüttet, welches mit Kupferfolie umgeben ist, und deren eines Ende mit einem Kohlensäure-Generator in Verbindung steht, während das andere mit einem Abzugsrohre versehen ist, welches in eine Quecksilberwanne mündet. Das Metall wird mit Zinnober gemischt, welches sich auch noch weiter nach dem Kohlensäure-Generator erstreckt. Zuerst wird alle atmosphärische Luft durch einen Strom von Kohlensäure vollständig aus dem Verbrennungsrohre ausgetrieben, worauf man letzteren unterbricht und das Abzugsrohr mit einem eingeschalteten Gefässe mit kaustischer Kalilösung in Verbindung setzt. Nun wird das Metall erhitzt und der ganze Zinnober in Dampfform nach und nach darüber geleitet. Ist die Operation vollendet und das Verbrennungsrohr bis unter Rothglühbitze abgekühlt, so wird ein Strom trockenen Kohlensäuregases durchgeleitet,

[1]) An demselben Orte, S. 1249.

um das noch etwa zurückgebliebene Stickstoffgas in das Quecksilbergefäss zu treiben.

Nach dieser Methode fand man in einem nach dem Processe von Despretz bereiteten Stickstoffeisen 2,66 Proc. Stickstoff, in einer Gussstahlprobe 0,057 Proc., in einem Schmiedeisendrahte 0,124 Proc. und in einem anderen ähnlichen Drahte 0,068 Proc.

Bei der zweiten Methode gewann Boussignault den Stickstoff in der Form von Ammoniak [1]). Das Eisen wird bei dieser Methode in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung unter Zusatz von Kali oder Kalk im Ueberschuss in einem grossen Kolben, welcher mit einer passenden Condensationsvorrichtung verbunden ist, gekocht. Das Destillat untersucht man in einzelnen Partien von 50 ccm auf Ammoniak. Es ist hierbei von Wichtigkeit, dass das Kali vollständig frei von Stickstoff oder stickstoffhaltigen Verbindungen sei; es würde sonst stets etwas Ammoniak durch die Einwirkung des niedergeschlagenen Eisenoxyduls erzeugt werden. Die Schwierigkeit, Kali hinlänglich frei von solchen schädlichen Beimengungen zu erhalten, spricht für die Anwendung von Kalk. Das Ammoniak, welches in das Destillat übergeht, wird durch eine titrirte Lösung von Schwefelsäure bestimmt. Wird dieser Process gut ausgeführt, so scheint zuweilen der gesammte Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetrieben zu werden. Folgendes sind einige der von Boussignault erhaltenen Ergebnisse, bei welchen die zuletzt beschriebene Methode als der nasse Weg, die erste als Zinnobermethode bezeichnet werden soll.

Art des Metalls	Stickstoff in Proc.
Stickstoffeisen, nach Despretz's Methode erzeugt, auf nassem Wege	2,655
Stickstoffeisen, nach Despretz's Methode erzeugt, nach der Zinnobermethode	2,660
Gussstahl, auf nassem Wege	0,012
Gussstahl, nach der Zinnobermethode	0,057
Reines Eisen, nach Péligot's Vorschrift dargestellt, auf nassem Wege	—
Draht (Schmiedeisen), auf nassem Wege	0,0075
Klavierdraht (Berliner Saite), auf nassem Wege	0,0070
Klavierdraht, auf nassem Wege	0,0086
Stahl von Krupp, auf nassem Wege	0,022

Aus allen diesen Versuchen kann man nun wohl schliessen, dass erstens Stickstoff sich mit Eisen verbindet, zweitens, dass seine Gegen-

[1]) Compt. rend. 1861, 53, p. 77.

wart sowohl im Roheisen, als im Schmiedeisen und Stahl nachgewiesen ist, und drittens, dass dieser Stoff, wenn er in merklichen Mengen im Eisen vorhanden ist, einen nachweisbaren Einfluss auf dessen physikalische Eigenschaften ausübt.

Wenngleich die erwähnten Versuche zeigen, dass Eisen besonders im Zustande des Eisenchlorürs beim Erhitzen in Ammoniak bei gewissen Temperaturen sich mit Stickstoff verbindet und seine physikalischen Eigenschaften hierdurch geändert werden, so sind doch Frémy's Ideen, nach welchen Stickstoff (mit Kohlenstoff zu einem Radical verbunden) wesentlichen Theil an der Zusammensetzung des Roheisens, Stahls und Schmiedeisens nehmen soll, zum mindesten von vornherein sehr problematisch, zumal, wie Rammelsberg[1]) richtig bemerkt, die Bedingungen bei der Darstellung von Roheisen und Stahl ganz andere als die oben erwähnten sind. Der Streit zwischen Frémy und Caron, welcher ausführlich in den Compt. rend. des Jahres 1861 gefunden wird, weist schon nach, wie wenig Vertrauen die mit der Praxis vertrauten Männer der neuen Theorie schenkten.

Rammelsberg's Versuche.

Rammelsberg prüfte infolge der Frémy'schen Hypothese das für die Rohstahldarstellung geeignetste Material, ein aus Spatheisenstein bei Holzkohlen erblasenes Spiegeleisen. Er löste mehrere Kilogramm desselben in verdünnter Schwefelsäure auf und untersuchte die Lösung und den zurückgebliebenen kohligen Rückstand auf Stickstoff. Aus der Lösung wurde der grösste Theil des Eisenvitriols auskrystallisirt und die Mutterlauge dann mit Kalkhydrat destillirt. Dadurch wurde in der That etwas Ammoniak erhalten und in der Form von Platinsalmiak bestimmt. Allein der daraus berechnete Stickstoff betrug 0,002 Proc., wohl eine zu geringe Menge, um sie für wesentlich zu halten. Dagegen ergab der Rückstand weder beim Erhitzen mit Kalilauge, noch mit Natronkalk Ammoniak. Auch derjenige kohlige Rückstand, welcher beim Auflösen von Roheisen mit Hülfe eines elektrischen Stromes nach Weyl's Methode erhalten wurde, gab ein negatives Resultat.

Von grosser Wichtigkeit ist die Bemerkung Rammelsberg's, dass solche Rückstände nach dem Liegen an der Luft während einiger Tage beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak entwickelten, welches sie offenbar aus der Luft absorbirt hatten. Dasselbe ergab sich für zerkleinertes Spiegeleisen. Mit Wasser abgespült, mit Kalilauge erhitzt, ergab dasselbe kein Ammoniak; hatte es aber einige Tage an der Luft gelegen,

[1]) Monatsberichte der Königl. Preuss. Akademie der Wissensch. zu Berlin, December 1862.



so konnte man eine merkliche Menge Ammoniak erhalten. Wie leicht kann daher ein Ammoniakgehalt erst durch die Analyse, d. h. durch die feine Zertheilung des Eisens bewirkt, und wie leicht kann dann fälschlich auf Stickstoffgehalt des Eisens geschlossen werden!

Es muss schliesslich noch auf die Untersuchungen von Ullgren hingewiesen werden[1]), welcher die zweckmässigste Methode zur Ermittelung des Stickstoffs sowohl im Eisen, als in dem beim Lösen zurückbleibenden kohligen Rückstand ausfindig zu machen bemüht war und zu dem Ergebnisse gelangte, dass neutrales Kupferchlorid das beste Lösungsmittel sei, weil hierdurch das Ammoniak nur in einer Flüssigkeit gesammelt werde, und man nicht mit der Schwierigkeit, eine vollständig ammoniakfreie Salzsäure zu erhalten, zu kämpfen habe, während für den kohligen Rückstand sich eine Verbrennung mit Quecksilbersulfat empfehle; wogegen Boussignault's Methode, Natronkalk anzuwenden, zu verwerfen sei, weil die Temperatur, bei welcher die Grafitkohle oxydirt werde, weit über der liege, bei welcher das Ammoniak unzersetzt bestehen könne.

Diese Untersuchungen und Theorien fanden ihren Abschluss durch eine Arbeit Rinman's, welcher folgende Ergebnisse erhielt[2]):

Art des Eisen	Gesammt-kohlenstoff Proc.	Stickstoff Proc.
Weisses Roheisen	4,54	0,008
Graues Roheisen	4,55	0,005
Bessemerflusseisen	2,22	0,005
Bessemerflusseisen	1,27	0,005
Bessemerflusseisen	0,86	0,005
Bessemerflusseisen, rothbrüchig	0,40	0,006
Bessemerflusseisen, rothbrüchig	0,45	0,008
Bessemerflusseisen, gehärtet	1,28	0,011
Cementstahl, kalt gehämmert	1,50	0,016
Cementstahl, gehärtet	1,50	0,016

Es scheint demnach der Stickstoffgehalt mit der Bearbeitung etwas wachsen zu können, was auch Allen's Untersuchungen[3]) bestätigen, der in dünnem Eisendraht 0,0123, in Panzerplatteneisen 0,0131, in Gussstahl (als Maximum) 0,0172 Proc. fand; aber irgend eine Regelmässigkeit des Stickstoffgehaltes, welche auf einen Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften des Eisens mit dem Stickstoffgehalte schliessen lässt, ist ganz ausgeschlossen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1862, 124, S. 70. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 1867, S. 32. — [3]) Ledebur, Eisenhüttenkunde, S. 274.

Neuere Versuche.

Während das Eisen beim Glühen mit Ammoniak nach Savart's, Despretz' und Buff's Versuchen bis 11 Proc. seines Gewichtes an Ammoniak aufnehmen kann, fehlt, nach Ledebur's Versuchen, eine Aufnahme beim Glühen des Eisens im reinen und trockenen Stickstoffgase ganz.

Man kann nach dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse den Schluss ziehen, dass Eisen zwar bei der Erhitzung (besonders in Ammoniak) Stickstoff aufnehme, dass aber schon bei Rothglut in atmosphärischer Luft eine nennenswerthe Menge davon nicht zurückbleibt, dass daher ein Eisen, welches Stickstoff enthält, entweder diese Temperatur nicht erreicht haben kann, oder den Stickstoff erst bei der Abkühlung unter Rothglut aufgenommen haben muss.

Die geringen Mengen des im letzteren Falle bei metallurgischen Vorgängen aufgenommenen Stickstoffs äussern auf die physikalischen Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens keinen Einfluss.

DREIUNDZWANZIGSTER ABSCHNITT.

EINFLUSS VON WASSERSTOFF

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

30*

Eisen-Wasserstoff.

Eine Verbindung von Eisen und Wasserstoff ist von Wanklyn und L. Carius beschrieben worden[1]). Sie wird dargestellt durch Einwirkung von Eisenjodür auf Zinkäthyl, wobei sich Zinkjodid und Aethylengas erzeugen. Die folgende Formel stellt die Reaction dar:

$$FeJ_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + FeH_2 + 2\,C_2H_4.$$

Die Verbindung wird als schwarzes, metallischem Eisen ähnliches Pulver beschrieben, welches reines Wasserstoffgas entwickelt, sobald es schwach erhitzt wird. Vor Feuchtigkeit geschützt, lässt sie sich ohne Veränderung aufbewahren; aber bei Zusatz von reinem Wasser entweicht sofort Wasserstoff, während sich Eisenoxydul bildet. Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Wasserstoffeisen unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Eisenchlorür.

Dies scheint die einzige feste Wasserstoffverbindung zu sein.

Wasserstoff im kohlenstoffhaltigen Eisen.

Dagegen ist Wasserstoff reichlich im geschmolzenen Eisen vorhanden und ist auch oft im festen kalten Eisen nachgewiesen worden, ohne dass es bisher gelungen wäre, festzustellen, ob derselbe, abgesehen von der in deutlichen Blasen- und Hohlräumen angesammelten Menge, sich in Legirung mit dem kohlenstoffhaltigen Eisen befindet, oder ob derselbe nur in deutlichen kleinen Hohlräumen auftritt, oder endlich ob er zwischen den Molecülen eingelagert ist.

Der Gehalt an Wasserstoff in galvanisch gefälltem Eisen (vgl. S. 5) ist anscheinend auf eine vollständige Legirung zurückzuführen, ebenso wie sich Palladium mit Wasserstoff legirt, da er auch in ganz dünnen Eisenüberzügen zu finden ist. Er beträgt anscheinend nur bis höchstens das 248fache Volumen des Eisens, während Palladium das 980fache Volumen aufnimmt.

---

[1]) Ann. chim. phys. 1862, **3**, sér. 64, p. 483, und **1**, p. 187.



Im gewöhnlichen Handelseisen lässt sich der Regel nach, selbst in lange gelagerten Stücken (so aus alten Proben des Museums der Königl. Bergakademie in Berlin), Wasserstoff nachweisen, der Regel nach über 0,01 Proc.

Howe[1]) nimmt als Maximum 0,17 Proc., d. h. das 154fache Volumen an, und nur vorübergehend 0,20 Proc.

Der Umstand, dass die Blasenräume des aus dem flüssigen Aggregatzustande erstarrten Eisens und die Hohlräume bearbeiteter Eisenstücke. z. B. Mannesmann'scher Röhren, sich hauptsächlich mit Wasserstoff gefüllt zeigen, so lange sie nicht mit der atmosphärischen Luft in Verbindung gestanden haben, spricht ebenso, wie die Möglichkeit, den grössten Theil des eingeschlossenen Wasserstoffs durch Anbohrung oder durch Glühen im luftverdünnten Raume entfernen zu können, für eine mechanische Mengung. Ebenso lässt mit dem Sinken der Temperatur die Absorptionsfähigkeit des Eisens für Wasserstoff nach; denn die Blasenräume im Flusseisen bilden sich erst beim Erstarren; aber auch aus den erstarrten Flusseisenblöcken wird durch längeres Glühen, z. B. in den Gjers'schen Ausgleichgruben, Wasserstoff wieder ausgetrieben.

Von Ledebur[2]) wurde im festen Eisen Wasserstoff in folgenden Mengen nachgewiesen:

1. Im Ferromangan mit 70 Proc. Mangan . . . . . 0,0028 Proc.
2. Im Siliciumeisen mit 11,29 Proc. Silicium, 2,08 Proc. Mangan, 1,59 Proc. Kohlenstoff . . . . 0,0028 „
3. Im gegossenen Flammofenflusseisen mit 0,10 Proc. Kohlenstoff, 0,15 Proc. Silicium, ohne Mangan . . 0,0017 „

Dies sind dem Volumen nach ziemlich bedeutende Mengen[3]).

Troost und Hautefeuille[4]), welche zuerst auf den Wasserstoffgehalt des Eisens aufmerksam machten, fanden in Eisenstücken, welche sie bei 800° 190 Stunden lang im luftleeren Raume erhitzten:

Gasart	Spiegeleisen ccm	Holzkohlenroheisen ccm	Geschmied. Gussstahl ccm	Schweissschmiedeisen ccm
Wasserstoff	27,0	12,3	0,50	4,4
Kohlensäure	0,0	0,6	0,05	2,2
Kohlenoxyd	0,0	2,8	1,40	10,8
Stickstoff	2,5	1,0	0,25	1,1

Die gleichen Körper ergaben nach dem Glühen bei 800° in Wasserstoff während 48 Stunden und nachherigem Glühen im luftleeren Raume:

[1]) Engineering and Mining Journal 1888, 1, p. 55. — [2]) Eisenhüttenkunde. S. 275. — [3]) Nach Ledebur das $2^1/_2$fache in 1. und 2., das $1^1/_2$fache in 3., denn: ein Liter Wasserstoff bei 760 mm Barometerstand und 0° C. = 0,0866 g, specif. Gewicht des Eisens = 7,8. — [4]) Compt. rend. 76, p. 482, 565 u. 80, p. 788.

Im Holzkohlenroheisen 6,4, im Gussstahl 44,0, im Schweisseisen 10,0 ccm Wasserstoff, neben kleinen Mengen Kohlenoxyd und Stickstoff.

Fr. C. G. Müller[1]) hat die älteren Ergebnisse durch sehr sorgfältige Arbeiten vervollständigt. Derselbe bohrte Eisenblöcke unter Wasser an und fand aus mehreren Untersuchungen die folgenden Ergebnisse[2]):

Eisenart	Gasmenge in Vol.-Proc.	Zusammensetzung		
		Wasserstoff	Stickstoff	Kohlenoxyd
A. **Roheisen:**				
1. Solvay, blasenfrei . . .	3,5	52,1	44,0	3,9
2. Georgs-Marienhütte . .	10,0	62,2	35,5	2,8
3. Bochum, vom Kupolofen	15,0	86,5	9,2	4,3
4. Bochum, vom Kupolofen	35,0	83,3	14,2	2,5
5. Bochum, aus der Birne[3])	28,0	81,1	14,8	4,1
B. **Schmiedbares Eisen:**				
1. Bessemer, vor Spiegelzusatz	60,0	88,8	10,5	0,7
2. Bessemer, vor Spiegelzusatz	44,0	80,0	17,9	1,3
3. Bessemerflusseisen, ziemlich blasenfrei	16,5	68,0	30,5	0,0
4. Bessemerflussstahl . . .	48,0	90,0	9,7	0,0
5. „ schienenflusseisen	45,0	77,0	23,0	0,0
6. „ schienenflusseisen	29,0	76,7	26,3	0,0
7. „ schienenflusseisen	51,0	78,1	20,7	0,9
8. „ schienenflusseisen (ausgeschmiedet) . . .	5,0	52,2	48,1	0,0
9. Bessemerschienenflusseisen (ausgeschmiedet) .	7,3	54,9	45,5	0,0
10. Bessemerfederstahl mit wenig kleinen Blasen .	21,0	81,9	18,1	0,0
11. Flammofenflusseisen, vor Zusatz des Spiegels . .	25,0	67,0	30,8	2,2
12. Dichter Stahl, umgeschm.	17,0	92,4	5,9	1,4
13. Dichter Stahl, geschmied.	5,5	72,4	25,3	1,3
14. Thomasflusseisen, mit Zusatz v. Ferromangan	36,0	85,4	14,3	0,6
15. Thomasflusseisen, ohne Zusatz	20,0	64,5	35,4	0,0
16. Thomasflusseisen, mit Zusatz v. Ferromangan und Ferrosilicium . .	22,0	86,4	12,7	0,4
17. Thomasflusseisen, mit Zusatz v. Ferrosilicium	6,0	54,7	45,3	0,0

Die Gasmenge wächst hiernach mit der Abnahme des Kohlenstoffgehaltes des erstarrten Eisens. Mit der Bearbeitung nimmt dagegen der

[1]) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. 23, S. 493. — [2]) Schon zum Theil von Dürre zusammengetragen (Anlage und Betrieb 3, S. 179). — [3]) Nach schnellem Auf- und Niederkippen.

Wasserstoffgehalt in allen Eisenarten wieder ab. Daher ist im Gusseisen weniger Wasserstoff als im Roheisen. Jedoch wirkt Hämmern und Walzen mehr als Umschmelzen auf Abnahme des Wasserstoffgehaltes. Deshalb ist im Stabeisen, Blech und Draht am wenigsten Wasserstoff nachweisbar.

Stead setzte die Versuche Müller's fort und fand wie letzterer, zwar je nach der Art des Bohrwerkzeuges verschiedene Mengen, doch immer vorwiegend Wasserstoff enthaltende Gase, nämlich:

Art des Eisens	Art des Bohrers	Wasserstoff	Stickstoff	Kohlenoxyd
Im Roheisen (grau)	Mit scharfem Bohrer .	67,1	33,3	1,6
	Mit stumpfem Bohrer .	88,7	10,3	0,0
Im schmiedbaren Eisen (dichter Stahl)	Mit scharfem Bohrer .	52,5	44,9	[1])
	Mit stumpfem Bohrer .	54,5	45,5	[2])

Die Gase zeigten beim Glühen der Bessemerblöcke in den Ausgleichgruben 82,5 Proc. Wasserstoff, neben nur 12,5 Proc. Kohlenoxyd und 5 Proc. Stickstoff. Finkener endlich fand bei einer auf meine Veranlassung vorgenommenen Untersuchung der in luftdicht geschlossenen Mannesmann'schen Röhren enthaltenen Gase 99 Proc. Wasserstoffgas neben 1 Proc. Stickstoff [3]).

Welchen Einfluss fremde Bestandtheile auf die Absorptionsfähigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens für Wasserstoff ausüben, ist noch nicht festgestellt.

Die Eigenschaft eines Silicium- und vielleicht auch eines Aluminiumzusatzes, Flusseisen dicht zu machen, lässt, da der Gesammtgehalt der eingeschlossenen Wasserstoffmenge dadurch nicht abnimmt, sich dahin auslegen, dass diese Elemente die Legirungsfähigkeit des Eisens mit Wasserstoff während des Erstarrens vergrössern. Allem Anscheine nach wirkt Mangan am wenigsten, Silicium stärker, Mangansilicium noch stärker und Aluminium am stärksten auf die Wasserstoffabsorption durch das kohlenstoffhaltige Eisen ein.

Die Ansicht, dass das Silicium durch Zersetzung des Kohlenoxyds dichtend wirke, hat sich nicht bestätigt. Von mir angestellte synthetische Versuche bei Temperaturen bis zu 800° haben wenigstens zu keinem Ergebnisse geführt, welches für diese Ansicht sprechen könnte.

Der von Müller gezogene Schluss, dass von den im flüssigen Eisen enthaltenen Mengen an Gasen, die in Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff

[1]) Nicht bestimmt. — [2]) Desgl. — [3]) Mittheilungen aus d. Königl. Versuchsanstalten 1889, S. 41.

und Kohlensäure bestehen, beim Abkühlen vorzüglich nur Wasserstoff und Stickstoff zurückbleiben, ist zwar zutreffend; auch diese Gase indessen können aus dem zerkleinerten Metalle durch Glühen im luftverdünnten Raum noch ausgetrieben werden [1]).

Die sehr verschiedenen Ergebnisse, welche synthetische Versuche anderer gehabt haben, zeigten nur einen Gasgehalt

1. im Roheisen von 0,00019 Proc. (Troost und Hautefeuille) bis 0,223 Proc. (Parry),
2. im schmiedbaren Eisen von 0,00007 Proc. (Troost und Hautefeuille) bis 0,035 Proc. (Parry).

Diese weiten Grenzen sind, soweit die Methoden nicht selbst Einfluss hatten [2]), wohl thatsächlich auf die Anwesenheit fremder Elemente zurückzuführen.

Das aus dem flüssigen Zustande erstarrte blasige Eisen muss mit Wasserstoff gesättigt sein, sonst würde es den in den Blasenräumen enthaltenen Wasserstoff wieder aufnehmen. Nach Cailletet's synthetischen Versuchen [3]) hielt ein elektrolytisches Eisen, welches 238 bis 250 Vol. Wasserstoff beim Erhitzen im Vacuum abgab, in der Atmosphäre 156 Vol., d. h. 0,17 Proc., zurück. Da aber beim Erhitzen an der Luft noch mehr Wasserstoff entweicht und da einem solchen Vorgange wohl alle in der Praxis gebrauchten Eisenarten ausgesetzt gewesen sind, so kann unter Zugrundelegung von Ledebur's Versuchen angenommen werden, dass kein Handelseisen in seiner festen Masse über 10 Vol., d. h. 0,01 Proc., Wasserstoff zurückhält.

Wasserstoff mag im kalten Zustande des Eisens oft in Verbindung mit Stickstoff als Ammoniak bestehen. Der Geruch nach diesem Gase bei der Bearbeitung von Werkstücken im kalten Zustande ist unverkennbar.

Regnard [4]) führt von den frischen Brüchen von Flammöfenflusseisenblöcken an, dass sie mit Geräusch Gas entliessen und dass ein deutlicher Ammoniakgeruch bemerkbar würde, und Goetz berichtet über dieselbe Erfahrung [5]). Barre, Forsyth und Emmerton haben an verschiedenen Flusseisenarten das Gleiche gefunden [6]). In mechanischen Werkstätten zeigt sich an Drehbänken, auf denen Flusseisen bearbeitet wird, oft der Geruch nach Ammoniak.

Der Einfluss des Wasserstoffs in den im erstarrten Eisen gefundenen Mengen auf die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Eisens ist nur in der Bildung von Blasenräumen zu finden. Diese Blasenräume vermindern den Querschnitt des Eisens und damit seine sämmtlichen Festigkeitseigenschaften im entsprechenden Maasse.

---

[1]) Stahl und Eisen 1883, S. 448 und 1884, S. 70. — [2]) Howe, Engineering and Mining Journal 1888, 1, p. 74. — [3]) Compt. rend. 1875, 80, p. 319. — [4]) Compt. rend. 84, p. 260. — [5]) Stahl und Eisen 1887, 7, S. 513. — [6]) Howe, Engineering and Mining Journal 1888, p. 92.



Anders ist der Einfluss von Wasserstoff im grossen Maasse oder im status nascendi. In Wasserstoff geglühter Draht wird nach Graham und Bouis[1]) weiss, spröde, krystallinisch. Ebenso soll nach der Angabe mancher Experimentatoren Eisen, in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, selbst Essigsäure gelegt, auch wenn diese verdünnt sind, spröde werden. Howe[2]) hat mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass dieser Einfluss nicht von einer Zerstörung, d. h. einem Anfressen, herkommen könne, denn gerade bei der Einschaltung in einen elektrischen Strom bei Ausschluss des Angriffes, ohne eine Entwickelung von Wasserstoff, sei dasselbe wahrzunehmen. Auch wenn Eisen in angesäuertes Wasser mit Zinkspänen ohne unmittelbare Berührung gebracht werde, finde ohne jede Corrosion eine Erhöhung der Sprödigkeit statt. Salpetersäure, die keinen Wasserstoff entwickele, zeige diesen Einfluss nicht.

Indessen ist doch dieser Einfluss ungemein gering, sobald jede Corrosion ausgeschlossen wird, im Durchschnitt kaum mehr als 1 Proc. hinsichtlich der Zerreissfestigkeit. Höchstens die Biegungsfestigkeit ist es, die mehr in Betracht kommt.

Ledebur hat über den Einfluss der Beizung mit Säuren, welche Wasserstoff entwickeln, eingehende Versuche angestellt [3]). Sie ergaben unzweifelhaft, dass die Zugfestigkeit so gut wie keine, die Biegungsfestigkeit nur einige Einbusse erleiden kann. Die chemische Zusammensetzung des Eisens ist von erheblichem Einfluss auf die Verminderung der Festigkeit oder die Empfindlichkeit für Beizbrüchigkeit, wie Ledebur diese Eigenschaft nennt. Härtungskohle erhöht, Silicium vermindert die Empfindlichkeit für Beizbrüchigkeit. Die Beizbrüchigkeit nimmt ab mit der Dicke des Querschnittes, zu mit der Stärke der Säure und mit der Zeit der Einwirkung.

Durch längeres Liegen der gebeizten Stücke an einem trockenen Orte wird ihre ursprüngliche Festigkeit beinahe vollständig wieder hergestellt, ebenso in kürzerer Zeit durch Erhitzung. Durch Rosten wird ein ähnlicher, wenn auch schwächerer Einfluss als durch Beizen ausgeübt.

Ledebur fand in Drähten von 2,5 und 3 mm Durchmesser vor dem Beizen keinen Wasserstoff, nach dem Beizen von 0,0021 bis 0,0052 Proc., also sehr wenig. Hiernach bleibt die Annahme nicht ausgeschlossen, dass dieser geringe Wasserstoffgehalt auch die Aenderung in der Biegungsfestigkeit hervorgerufen habe; indessen ist es wahrscheinlicher, dass dieses Eindringen der Beizflüssigkeit zwischen die Eisenkörner eine Lockerung derselben hervorzurufen imstande sei. Hierüber müssen mikroskopische Untersuchungen noch Aufschluss geben.

---

[1]) Compt. rend. 52, p. 1195. — [2]) Engineering and Mining Journal 1888, 1, p. 92. — [3]) Stahl und Eisen 1887, S. 681 und 1889, S. 745; vergl. auch Baedecker, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1888, S. 186.

VIERUNDZWANZIGSTER ABSCHNITT.

EINFLUSS

VON

KOHLENOXYD UND KOHLENSÄURE

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Kohlenoxyd und Kohlensäure sind in den Gasen gefunden, welche aus flüssigem Eisen entweichen. Sie sind der Regel nach das Product der Processe, durch welche das Eisen erzeugt wurde.

Infolge dessen findet man auch im Schweisseisen mehr Kohlenoxyd, als im Flusseisen.

Zyromski[1]) fand im Durchschnitt aus vier Proben beim Glühen im Porzellanrohre durchschnittlich bei

Flusseisen	. . . . .	7,90 Proc.
Schweisseisen	. . . .	44,07 „

Kohlenoxyd, in dem sonst aus Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Gase. Das Verhältniss dieser beiden Gase war

im Flusseisen 57,30 Proc. Wasserstoff und 34,70 Proc. Stickstoff,
im Schweisseisen 24,50 Proc. Wasserstoff und 31,42 Proc. Stickstoff.

Die Gesammtmenge der gesammten Gasmenge war ziemlich gleich, nämlich 5,45 und 4,95 Volumenprocent.

Die ermittelten Mengen von Kohlenoxyd und Kohlensäure sind bereits vielfach im vorigen Abschnitte neben dem Wasserstoff und Stickstoff aufgeführt worden.

Obwohl von Graham 5,29, von Parry 135 Vol. Kohlenoxyd angegeben sind, ist doch durch Bohrung aus kaltem Eisen niemals mehr als 0,011 Proc. darin gefunden worden. Jene Experimentatoren fanden, ebenso wie Troost und Hautefeuille, dass das durch Frischprocesse hergestellte Eisen weniger Kohlenoxyd abgab, als ein Eisen, welches absichtlich in Kohlenoxyd erhitzt war. Ob im letzten Falle das Gas als solches oder zerlegt in seine Elemente absorbirt war und ob diese sich bei der erneuten Erhitzung im luftleeren Raume erst wieder vereinigten, ist natürlich nicht festzustellen[2]).

Es wurde von Troost und Hautefeuille am meisten Kohlenoxyd im schmiedbaren Eisen, nach der Erhitzung in diesem Gase, gefunden, nämlich 0,211 Vol. gegen nur 0,167 Vol. im natürlichen Zustande.

Das Austreiben des im Eisen enthaltenen Kohlenoxyds erfordert eine höhere Temperatur als das von Wasserstoff. Aller Wahrscheinlichkeit

[1]) Stahl und Eisen 1884, S. 536. — [2]) Howe, Engineering and Mining Journal 1888, 1, p. 182.

nach besteht es im kalten Eisen als solches nicht mehr und wird erst bei dem Versuche zu seiner Gewinnung durch die Erhitzung wieder gebildet, weil Kohlenoxyd und Eisen sich bei niedriger Temperatur (bis 400°) zersetzen, bei höherer nicht.

Ein Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens durch absorbirtes Kohlenoxyd oder Kohlensäure ist nicht nachweisbar, es sei denn durch die von denselben Gasarten gebildeten Blasenräume.

In dieser Beziehung wirken Silicium, Mangan und Aluminium wie hinsichtlich des Wasserstoffs, während Phosphor offenbar Blasenbildung begünstigt. Im übrigen nimmt die Kohlenoxydblasenbildung mit dem Reichthum an Kohlenstoff ab.

FÜNFUNDZWANZIGSTER ABSCHNITT.

RÜCKBLICK

AUF DEN

EINFLUSS FREMDER ELEMENTE

AUF DIE

EIGENSCHAFTEN DES KOHLENSTOFF-HALTIGEN EISENS.

Der Einfluss, welchen fremde Elemente ausser Kohlenstoff auf Eisen ausüben, ist im allgemeinen nur ungünstig.

Fast alle Veränderungen der technisch verwerthbaren Eigenschaften des Eisens, welche durch fremde Elemente hervorgerufen werden können, lassen sich durch Aenderungen in Menge und Art des Kohlenstoffgehaltes ebenfalls erzielen.

Die wichtigste Aufgabe des Eisenhüttenmannes muss es daher sein, für technische Verwendung des Eisens ein von anderen Elementen freies Kohlenstoffeisen darzustellen.

Nur in einzelnen Fällen lassen sich durch Zufügung fremder Elemente Eigenschaften erreichen, z. B. Härte, Mangel an Magnetismus, welche dem reinen kohlenstoffhaltigen Eisen fehlen, und in anderen lassen sich üble Eigenschaften durch Zusätze fremder Elemente beseitigen oder mildern.

Ein Ueberblick liefert, unter Ausschluss der widersprechenden Anschauungen, folgende allgemeinen Ergebnisse, die im einzelnen an den betreffenden Stellen der Abschnitte 4 bis 24 nachzulesen sind.

I. Kohlenstoff und reines Eisen.

Menge des Kohlenstoffs.

Das Maximum ohne fremde Elemente ist 5 Proc. (mit Mangan 6 Proc., mit Chrom 11 Proc.), das Minimum für technische Zwecke 0,05 Proc.

Art des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff ist entweder grafitisch (Grafit und Temperkohle) oder amorph (Härtungskohle und Carbidkohle).

Schmiedbarkeit, Härte und Härtbarkeit.

Schmiedeisen mit 0,05 bis 0,6 Proc., ist schmiedbar, nicht härtbar; Stahl mit 0,6 bis 2,3 Proc., schmiedbar und härtbar; Roheisen mit 2,3 bis 5 Proc., spröde.

Die Naturhärte nimmt mit dem Gehalte an amorphem Kohlenstoff zu (Hartguss), die Härtbarkeit erreicht das Maximum bei 2 Proc., die Glashärte ist abhängig von der Menge der Härtungskohle (gehärteter Stahl).

Schmelzbarkeit und Erstarrung.

Der Schmelzpunkt sinkt mit dem Steigen an Kohlenstoffgehalt. Plötzliche Abkühlung hindert die Ausscheidung von grafitischer Kohle und von Carbidkohle; ersteres beim Hartguss, letzteres beim Härten des Stahls. Wiedererhitzung führt zur Ausscheidung von Temper- und Carbidkohle (Anlassen).

Festigkeit und Zähigkeit.

Die Festigkeit des Eisens erreicht das Maximum bei 1,5 Proc. Kohlenstoff. Die Zähigkeit nimmt mit der Abnahme an Kohlenstoff gleichzeitig ab. Durch mechanische Bearbeitung im erhitzten Zustande wird die Festigkeit gesteigert. Die Zähigkeit nimmt mit der Zunahme der Festigkeit im schmiedbaren Eisen ab. Härten erhöht die Festigkeit, vermindert die Zähigkeit, Anlassen mindert, Ausglühen hebt die durch das Härten gewonnenen Eigenschaften auf.

Magnetismus.

Die Coërcitivkraft steigt mit der Menge der Härtungskohle, ist daher am grössten im gehärteten Stahl.

Elektricität.

Das Leitungsvermögen für Elektricität verhält sich umgekehrt wie der Kohlenstoffgehalt. Härtung dagegen vermehrt den Widerstand unabhängig.

Gefüge.

Ausgebildete Krystalle kommen nur in Hohlräumen vor; alles aus dem flüssigen (Flusseisen) oder teigigen (Schweisseisen) Zustande erstarrte Eisen ist körnig. Mechanische Bearbeitung in einer Axe ruft Schuppen, in zwei Axen Sehnen hervor, wenn das Eisen schmiedbar ist. Grafitischer Kohlenstoff bildet in mikroskopischen Schliffen sichtbare Linien und Blätter, um die sich das Krystalleisen lagert. Im übrigen nimmt die Menge des Krystalleisens mit dem Kohlenstoffe zu, die des Homogeneisens (Grundmasse) gleichzeitig ab.

Schweissung.

Schweissung ist Uebergang der Adhäsion in Cohäsion. Die Eisenkörner schweissen bei ihrer Bildung beim Erstarren aus dem flüssigen Zustande zusammen (Flusseisen) oder nach ihrer Bildung im teigigen Zustande (Schweisseisen). Die Schweissbarkeit fester Eisenstücke sinkt mit der Zunahme an Kohlenstoff und erreicht den Nullpunkt vor der Roheisengrenze (2,3 Proc.), d. h. bei 1,5 Proc.

II. Kohlenstoffhaltiges Eisen und fremde Elemente.

A. Ueberblick.

1. Art des Kohlenstoffs.

Silicium, Chrom und Wolfram wirken auf Grafitbildung, Mangan, Schwefel, Arsen, Antimon auf Bindung amorphen Kohlenstoffs, die übrigen Elemente sind ohne Einfluss.

2. Menge des Kohlenstoffs.

Silicium, Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon, Kupfer verdrängen Kohlenstoff, Mangan, Chrom, Wolfram lassen eine höhere Menge zu, Nickel und Kobalt sind ohne Einfluss.

3. Festigkeit des Eisens.

Die Festigkeit des Eisens wird erhöht durch Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom und Wolfram, vermindert durch Silicium, Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon und Kupfer.

Die Erhöhung und Verminderung findet verhältnissmässig zum Kohlenstoffgehalte statt bei Silicium, Phosphor, Nickel, Kobalt, Chrom und Wolfram, umgekehrt bei Mangan, Schwefel, Arsen, Antimon und Kupfer.

4. Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt wird erniedrigt durch Silicium, Phosphor, Schwefel (Dickflüssigkeit vermehrt), Arsen, Antimon, Kupfer, erhöht durch Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Wolfram.

5. Härte.

Die Härte wird erhöht durch Silicium, bei amorphem Kohlenstoff, Mangan, Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon, Nickel, Chrom, Wolfram und Stickstoff bei jeder Kohlenstoffart, erniedrigt durch Silicium bei Grafit und Kupfer bei jeder Kohlenstoffart.

6. Härtbarkeit.

Die Härtbarkeit, unabhängig von amorphem Kohlenstoffgehalt, wird nur durch Arsen, Chrom und Kupfer erhöht, durch Phosphor, Mangan und Silicium erniedrigt, während alle anderen Stoffe (auch Wolfram) ohne Einfluss sind.

7. Maximalgehalt.

In unbegrenzter Menge können mit dem kohlenstoffhaltigen Eisen verbunden sein: Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom; in begrenzter Menge: Silicium 15 Proc., Phosphor 26 Proc., Schwefel 1,2 Proc. (Schwefelkies 27 Proc., Einfach Schwefeleisen 36 Proc. Schwefel), Kupfer 4,4 Proc.; gar nicht legiren sich Blei, Wismuth, Silber.

8. Gefüge.

Mangan ändert die reguläre Krystallform in eine rhombische (säulenförmige) um. Mangan und Phosphor geben gekreuzte Krystalle. Titan, Chrom, Wolfram und Schwefel verringern die Korngrösse bei gleichem Kohlenstoffgehalt. Phosphor vergrössert die Korngrösse unter denselben Umständen.

Mangan gruppirt, wie der Grafit, das Krystalleisen um die von ihm herrührenden Ausscheidungen.

B. Benutzung fremder Elemente.

Unter allen Elementen sind nur gänzlich unbrauchbar und stets schädlich für kohlenstoffhaltiges Eisen Schwefel und Sauerstoff.

Mangan wird in das kohlenstoffreiche Eisen geführt (Ferromangan 80 bis 20 Proc., Spiegeleisen 20 bis 4,5 Proc., Weissstrahl 4,5 bis 1,5 Proc.), um den Mangangehalt zur Desoxydation sauerstoffhaltigen schmiedbaren Eisens zu benutzen (Flusseisen), oder um eine manganhaltige, leichtflüssige Schlacke zu erzeugen (Puddeln). Manganreiches Roheisen ist weiss und enthält nur amorphen Kohlenstoff.

Mangan im kohlenstoffarmen Eisen (Manganstahl mit 7 bis 10 Proc.) mindert den Magnetismus und die Bearbeitbarkeit.

Silicium wird wegen der Grafitbildung (Verhinderung des Weisswerdens beim Umschmelzen in der Giesserei) in das kohlenstoffreiche Eisen (Giessereiroheisen) übergeführt (lichtgraues Roheisen bis 0,5 Proc., graues 0,5 bis 3 Proc., schwarzes 3 bis 5 Proc., Glanzeisen über 5 Proc., Ferrosilicium bis 15 Proc.) und zur Desoxydation von Flusseisen verwendet, ferner in das Roheisen (1,5 bis 2 Proc. Bessemerroheisen) zur Wärmeerzeugung beim Frischen gebracht.

0,5 bis 1,6 Proc. Silicium im kohlenstoffarmen Eisen ertheilt grosse Härte, ohne die Schmiedbarkeit ganz aufzuheben (Siliciumstahl).

Phosphor wird in geringer Menge in das Roheisen zur Beförderung der Flüssigkeit beim Giessen (Geschirrguss, Kunstguss) übergeführt, in grosser Menge (1,5 bis 3 Proc. Thomasroheisen) als Wärmeerzeuger beim Frischen.

Im schmiedbaren Eisen wird Phosphor stets nach Möglichkeit vermieden.

Arsen kommt nur zur Hervorrufung harter Oberflächen zur Benutzung.

Kupfer ist versuchsweise dem schmiedbaren Eisen in 3 bis 4 Proc. beigemengt worden, um (nach Höltzer) bei zwar geringerer Festigkeit eine Dehnung von 22,5 und eine Querschnittsverminderung von 51 Proc. zu geben.

Nickel wird zur Vermehrung der Zähigkeit zu schmiedbarem Eisen (Panzerplatten) bis zu 5 Proc. zugesetzt und mit Eisen geschweisst, um eine weniger angreifbare Oberfläche zu geben.

Kobalt kommt ausnahmsweise zu gleichem Zwecke, wie Nickel, zur Platirung in Anwendung.

Zinn und Zink (auch mit Blei) werden als Ueberzüge auf Eisen benutzt.

Chrom und Wolfram werden zu kohlenstoffarmem Eisen behufs Erhöhung der Härte (Chrom- und Wolframstahl) zugesetzt, ersteres in Mengen von 0,25 bis 1 Proc., letzteres in Mengen von 1 bis 3 Proc.

Antimon, Molybdän, Vanadium, Tantal und die Edelmetalle kommen, soweit sie sich mit Eisen legiren lassen, nicht zur Anwendung, weil keiner dieser Stoffe dem kohlenstoffhaltigen Eisen dem Werthe der Zusätze entsprechende Eigenschaften gewährt.

Aluminium wird zum Roheisen (Mitisguss) und zum Flusseisen zugesetzt, nicht, um in das Eisen überzugehen, sondern um (wie Silicium und Mangan) zu desoxydiren und die Aufnahme von Gasen zu befördern.

Die übrigen Erd-, sowie die Alkalimetalle sind ohne Verwendbarkeit.

Von den gasartigen Elementen ist mit dem Eisen legirt Sauerstoff nur schädlich, Wasserstoff ohne Einfluss, aber alle Gasarten sind schädlich, wenn sie Hohlräume bilden; Stickstoff kann zur Bildung harter Oberflächen Verwendung finden.

ZWEITES BUCH.

DIE PRÜFUNG DES EISENS.

Nachdem im ersten Buche die Eigenschaften des reinen Eisens, des kohlenstoffhaltigen Eisens und die Einflüsse anderer Elemente auf diese Eigenschaften behandelt waren, werden in diesem zweiten Buche die Methoden mitgetheilt werden, durch welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Eisens zu ermitteln sind.

In einem ersten Haupttheile werden die Methoden zur physikalischen (mechanischen), in einem zweiten diejenigen zur chemischen, in einem dritten diejenigen zur mikroskopischen Prüfung des Eisens ausgeführt werden.

Der erste Hauptabschnitt ist von der sachkundigen Hand des Herrn Bernhard Kirsch, Vorstehers der Versuchsanstalt des k. k. technologischen Gewerbe-Museums in Wien, auf mein Ersuchen gütigst bearbeitet worden.

I.

DIE METHODEN

ZUR

PHYSIKALISCHEN PRÜFUNG DES EISENS

BEARBEITET VON

BERNHARD KIRSCH,

Vorsteher der Versuchsanstalt des k. k. technologischen Gewerbe-Museums in Wien.

ERSTER ABSCHNITT.

EINLEITUNG.

Zweck der Prüfung des Eisens.

Der Zweck der physikalischen Prüfung eines Stückes Eisen irgend welcher Art ist die Gewinnung eines Urtheils nicht allein über dessen augenblicklichen Zustand, sondern auch über dessen voraussichtliches Verhalten bei einer bestimmten Verwendungsart.

Zu einem erschöpfenden Urtheile über das Material gehört auch die Kenntniss der Bearbeitungsfähigkeit desselben. Von zwei Eisensorten, die beide gleiche Dauerhaftigkeit bei derselben Verwendungsweise zeigen, würde man derjenigen den grösseren wirthschaftlichen Werth beimessen, welche sich am leichtesten, also auch am billigsten bearbeiten liesse. Sowohl der augenblickliche Zustand des Materials, als auch die Fähigkeit, sich schwerer oder leichter bearbeiten zu lassen, können unmittelbar durch Versuche festgestellt werden. Schwieriger dagegen ist die Beurtheilung der Dauerhaftigkeit im Betriebe. Man kann in der letzten Hinsicht zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder ahmt man die Beanspruchungsweise, welche bei der Verwendung auf das Material einwirken wird, auf dem Versuchswege nach und setzt diese in der Regel sehr lange andauernden Versuche, die man deshalb Dauerversuche nennt, fort, bis die zweifellose Unbrauchbarkeit sichtbar wird, also Formänderungen, Abnutzung oder Bruch völlige Betriebsunfähigkeit anzeigen — oder man benutzt alle Erfahrungen über die im Betriebe bereits vorgekommenen ähnlichen Beanspruchungen und bezieht sie auf die im Einzelfalle ermittelten Eigenschaften.

Kennzeichnung des Materialzustandes.

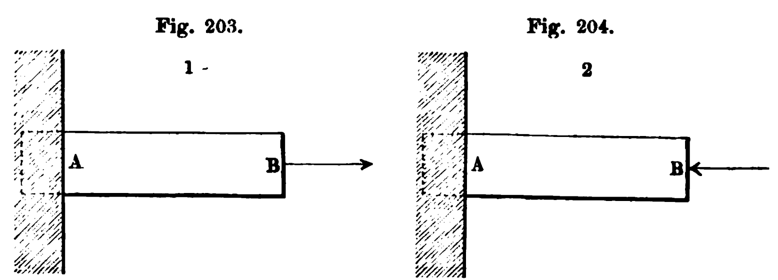
Dreierlei muss an dem zu prüfenden Material ermittelt werden: die Bearbeitungsfähigkeit, die Dauerhaftigkeit bei einer bestimmten Betriebsbeanspruchung und der Zustand, in welchem sich das Material augenblicklich befindet. Diesen letzten Zustand kennzeichnen die so-

genannten technischen Eigenschaften; es ist deshalb die Bestimmung der technischen Eigenschaften erste Hauptaufgabe. Obwohl das technologische Verhalten bei der **Bearbeitung** zweifellos in gesetzmässigem Zusammenhange mit den bereits vorhandenen technischen Eigenschaften steht, so ist es dennoch bis heut nicht gelungen, diesen Zusammenhang so weit klar zu legen, dass man die besondere Untersuchung des technologischen Verhaltens, d. h. der Bearbeitungsfähigkeit entbehren könnte und etwa aus den genau festgestellten technischen Eigenschaften **vor** der Bearbeitung die Bearbeitungsfähigkeit schon mit beurtheilen könnte. Man ist daher genöthigt, die technologischen Proben beizubehalten. Wahrscheinlich wird überhaupt durch Ergründung jenes Zusammenhanges die Ausführung technologischer Proben niemals ganz entbehrt werden können, weil das technologische Verhalten nicht allein von den technischen Eigenschaften abhängt, sondern weil auch weitere chemische und physikalische Gesichtspunkte eine Rolle dabei spielen.

Bestimmung der technischen Eigenschaften.

Unter den technischen Eigenschaften, die den Zustand eines Materials kennzeichnen, werden diejenigen Eigenschaften, welche an dem Material zur Geltung kommen, wenn äussere Kräfte auf dasselbe einwirken, verstanden. Im Betriebe ist die Einwirkung äusserer Kräfte in

Fig. 203. Fig. 204.



der Regel ausserordentlich mannigfaltig, bisweilen sehr verwickelt; deshalb verfährt man bei der Prüfung so, dass man die einfachsten Fälle, wie äussere Kräfte auf ein Materialstück einwirken können, künstlich und planmässig herbeiführt und dann den ganzen Vorgang verfolgt. Man lässt z. B. eine äussere Kraft allmählich anwachsen und misst die etwa eintretenden Formänderungen genau ab. Die einfachsten Fälle der Beanspruchung eines Materialstückes von vorzugsweise länglicher Gestalt, sagen wir gleich eines Prismas, von verhältnissmässig kleinem Querschnitte zur Axenlänge sind Beanspruchung auf **Druck**, **Zug**, **Abscherung**, **Biegung** und **Drehung**.

Die am meisten vorkommende Zusammensetzung von Druck und Biegung, nämlich die Zerknickung, möge hier auch mit genannt sein. In den Figuren 203 bis 207 sind diese Fälle dargestellt. Die äussere Kraft ist durch einen Pfeil angedeutet. Wenn aus derartigen Versuchen auf Zug, Druck, Abscherung u. s. w. die technischen Eigenschaften bestimmt werden sollen, so sind die Vorgänge bei der Belastung genau zu verfolgen und richtig zu deuten; denn das technische Verhalten muss

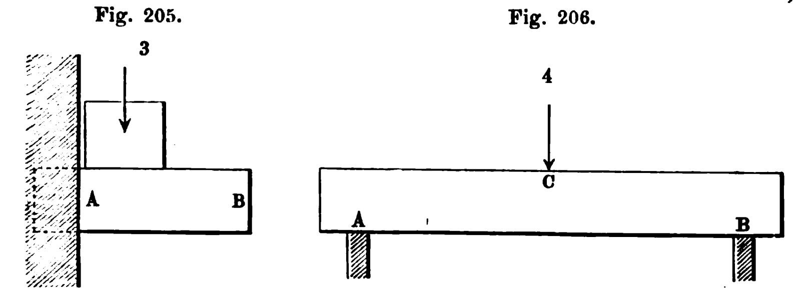
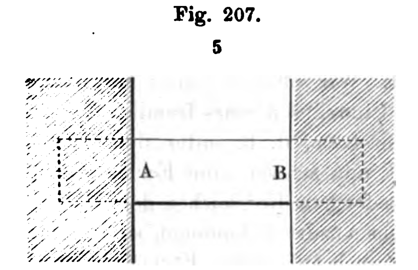


Fig. 205. Fig. 206.

bei jedem Versuche, welcher Art auch immer die Belastungsweise sein mag, zum Ausdruck kommen. Eine gewisse Vorsicht hat man hierbei insofern walten zu lassen, als man der Eigenart der einzelnen Versuchsformen genau Rechnung tragen muss, sonst kann es vorkommen, dass die technischen Eigenschaften, welche aus der einen Versuchsform herausgelesen sind, im Widerspruche stehen mit den aus einer anderen Versuchsform gewonnenen Eigenschaftswerthen. In dieser Weise haben sich Widersprüche ergeben zwischen den aus Zug- und Biegungsversuchen abgeleiteten Festigkeitswerthen, und zwar nur deshalb, weil man, wie Considère ausführlich gezeigt hat, Voraussetzungen darüber gemacht hat, wie die Festigkeit im einen und anderen Falle zum Ausdruck kommt, die thatsächlich nicht erfüllt sind. In dieser Beziehung dürfen durchaus keine Widersprüche geduldet werden, denn es sind eben doch immer dieselben technischen Eigenschaften im Material vorhanden, gleichviel ob dasselbe zerrissen oder durchgebrochen wird. Aus den hier gemachten Erörterungen geht hervor, dass grundsätzlich jede Versuchsform geeignet ist, um die technischen Eigenschaften zu bestimmen.

Fig. 207.



Hauptsächlich in Frage kommende Eigenschaften.

Wenn durch Anbringung einer äusseren Kraft ein Materialstück seine Form ändert, so kann unter der Annahme, dass die Kraftwirkung so lange gesteigert werde, bis das Material seinen Zusammenhang verliert, d. h. zum Bruch kommt, nur eine geringe Anzahl von Grundeigenschaften zum Ausdruck gebracht werden.

1. Wird nur die Kraft, welche gesteigert wird, bis sie den Bruch herbeiführt, betrachtet, so erhalten wir den Begriff der Festigkeit. Das Material ist um so fester, je grösser die zerstörende Kraft sein musste.

2. Wird nur die Formänderung, welche immer grösser und grösser wird, bis schliesslich der Bruch eintritt, betrachtet, so erhalten wir den Begriff der Bildsamkeit (Plasticität), welche beim Zerreissvorgang als Dehnbarkeit zum Ausdruck kommt. Das Material ist um so bildsamer, je grössere Formänderungen es zulässt, ohne dass der Bruch ganz erreicht wird.

3. Wird Kraft und Formänderung zugleich betrachtet, so führt dies zu einer dritten Haupteigenschaft, zu dem Begriff der Härte und Weichheit. Wir pflegen solche Materialien hart zu nennen, welche dem Eindringen eines fremden Körpers grossen Widerstand entgegensetzen, d. h. unter dem Drucke einer grossen äusseren Kraft nur schwer eine Formänderung erhalten. Da bei allen Versuchsformen die gleichen dem Material anhaftenden Eigenschaften zum Ausdruck kommen, so darf man dieses Verhalten gegen Druck auch auf andere Formänderungen übertragen und allgemein denjenigen Körper als den härteren bezeichnen, welcher zur Erreichung einer Formänderung der grösseren Kraft bedarf, stillschweigend vorausgesetzt unter übrigens gleichen Umständen.

Damit ist der ganze Formänderungsvorgang hinreichend gekennzeichnet und kann zu keiner neuen Eigenschaft weiter führen, wenn nicht neue Gesichtspunkte hinzutreten. Entfernt man nun die Kraft wieder, so kann das Material eine neue Eigenthümlichkeit zeigen:

4. Die unter der Kraftwirkung vorhanden gewesene Formänderung kann vollständig erhalten bleiben oder theilweise, auch ganz wieder verschwinden. Diese Betrachtung führt zu dem Begriff der Elastizität. Ganz ohne Rücksicht auf die Grösse der Kräfte, welche die theilweise wieder verschwindende Formänderung herbeigeführt hatten und die bei der Eigenschaft des

Materials, elastisch zu sein, gar keine Rolle spielen, wird man diese Eigenschaft nur durch einen Vergleich der Formänderungen, und zwar der verschwindenden und der bleibenden, beurtheilen können. Das Material ist um so elastischer, je mehr von der ganzen Formänderung im Vergleich zur bleibenden wieder verschwand.

Die hier entwickelten vier Grundeigenschaften der Festigkeit, Bildsamkeit, Härte und Elastizität sind wir imstande, wegen ihrer Einfachheit und weil wir das Wesen derselben genau kennen, zahlenmässig festzustellen. Alle weiteren Eigenschaften, wie die Sprödigkeit, sind zusammengesetzter Natur; wir sind deshalb nicht imstande, dieselben durch eine Zahl zum Ausdruck zu bringen. Aus diesem Grunde genügt auch zur Beurtheilung aller übrigen Eigenschaften nicht ein einzelner Versuch der oben genannten einfachsten Formen, wie etwa ein Zerreissversuch, sondern es müssen besondere Proben ausgeführt werden, deren Wesen von den einfachsten Versuchen mit Messungen insofern vollständig abweicht, als eine mehr technologische Behandlung der Materialproben vorgenommen wird. In welcher Weise, nach welchen Methoden man die technischen Grundeigenschaften zahlenmässig bestimmt, wird im dritten Abschnitt gezeigt werden.

Theilprobe und Ganzprobe.

Bisher wurde das Material nur als solches, ohne Rücksicht darauf, in welcher Form dasselbe als Baustoff Anwendung finden soll, betrachtet. Es handelt sich aber oft nicht um eine einzelne Materialuntersuchung, sondern man will ganz im allgemeinen wissen, wie viel ein ganzes Stück in der beim Bau oder irgend welchem Betriebe unmittelbar zur Anwendung kommenden Gestalt leistet, wie viel z. B. eine Eisenbahnschiene aus Flusseisen bestimmter Beschaffenheit zu tragen imstande ist, ohne unbrauchbar zu werden. Solche Proben mit ganzen Stücken heissen Ganzproben, im Unterschied zu den als Theilproben ausgeführten Materialuntersuchungen, bei denen von den Eigenschaften eines losgetrennten Stückes auf die Eigenschaften des Ganzen geschlossen wird.

Bei den Ganzproben kann man nicht eigentlich von Eigenschaften des ganzen Stückes sprechen. Man kann wohl von der Elastizität einer Schiene reden, wenn dieselbe ihre Biegung wieder fast ganz verliert, meint aber stillschweigend die Elastizität des Materials, die man aus der Ganzprobe keinesfalls zahlenmässig angeben kann.

Kalt- und Warmprobe.

Werden die Untersuchungen bloss bei mittlerer Lufttemperatur ausgeführt, so nennt man sie Kaltproben, werden sie auf höhere Temperatur ausgedehnt, so bezeichnet man sie als Warmproben; beide Versuchsarten erstrecken sich ebenfalls auf das Material als solches (Theilproben) oder auf ganze Stücke (Ganzproben).

Langsam- und Schnellprobe.

Eine sehr wichtige Unterscheidung bildet noch die Untersuchung des Verhaltens gegen langsame und gegen möglichst schnelle Beanspruchung. Manche Materialien sind von grosser Bildsamkeit, so lange die formändernden Kräfte langsam zur Wirkung kommen; sobald aber die Formänderung sehr schnell vor sich gehen soll, verlieren sie den Zusammenhalt und brechen. Alle Materiale, welche Stosswirkungen im Betriebe ausgesetzt sind, müssen deshalb unbedingt einer Schnell- oder Schlagprobe unterzogen werden; bei ihnen genügen die langsam ausgeführten Versuche durchaus nicht, um ein hinreichendes Urtheil über Zuverlässigkeit und Dauerhaftigkeit zu gewinnen.

Die technologischen Proben.

Durch Ausführung von Versuchen der vorstehenden Arten und durch Angaben der technischen Eigenschaften in Ziffern ist zwar der Zustand, in dem sich ein zur Prüfung und Beurtheilung vorliegendes Stück Eisen befindet, gekennzeichnet, wenigstens so weit es den Techniker im grossen und ganzen interessirt, es erübrigt jedoch zur Abschätzung der Bearbeitungsfähigkeit noch eine Reihe von Versuchen auszuführen, bei denen vorzugsweise die nicht ziffernmässig bestimmbaren Eigenschaften zur Geltung kommen. Bei der Bearbeitung werden die Materialien mit Hämmern und Schneidwerkzeugen zum Theil unter hoher Erhitzung gewaltsam in besondere Formen gezwungen. Man will durch wenige Handgriffe oft möglichst schnell ein Urtheil darüber gewinnen, ob ein Material diese Behandlung verträgt und stellt deshalb Bearbeitungsproben an, z. B. Schmiedproben, Stauchproben, Lochproben, Faltungsproben, dann Schweissproben, Härtungsproben u. a.

Auch diese Versuche werden im dritten Abschnitte ausführlich behandelt werden.

Es gilt jetzt nur noch eine kurze Betrachtung über das Wesen der Vorgänge bei der **Bearbeitung** anzustellen, um eine bestimmte Auffassung derselben zu gewinnen. Das Eisen besteht im allgemeinen aus mehr oder weniger regelmässig gestalteten Körnern, die in einer sehr gleichmässigen zusammenhängenden Masse vertheilt sind [1]). Die chemische Zusammensetzung der Grundmasse weicht von der der Körner ab; dasselbe gilt für das physikalische Verhalten. Dazu kommt, dass sowohl die Form der Körner sehr mannigfaltig sein kann, als auch die Anzahl derselben schwankt. Daher bildet die Grundmasse bisweilen nur das Bindemittel der einzelnen Körner (vergl. S. 126 u. f.). Eine bleibende Formänderung kann nur eintreten, wenn die kleinsten Theile des Probestückes, veranlasst durch die äusseren Kräfte, Lagenänderungen eingehen. Die letzteren sind aber nur dann möglich, wenn die Grundmasse in Bewegung geräth. Gleichgültig, welche besonderen Gefügeverhältnisse im übrigen vorliegen, ob die Körner bestimmte gesetzmässige Gestalten besitzen, in gesetzmässiger Weise angeordnet und gruppirt oder von bestimmter Grösse sind, ist für alle hier gemeinten Formänderungen festzuhalten, dass die Grundmasse in Bewegung gerathen muss, wenn sie auch noch so spärlich zwischengelagert ist und vielleicht nur die Rolle eines Schmiermittels zwischen den Kornkörpern spielt.

Kleingefüge und Fliessen.

Bei den Festigkeitsuntersuchungen zur Ermittelung der technischen Eigenschaften sowohl, als auch bei den technologischen oder Bearbeitungsproben sind die Formänderungen ohne Zweifel durch das Kleingefüge und die besonderen Eigenschaften der beiden Grundsubstanzen beeinflusst; es ist deshalb mit Rücksicht auf die Gesichtspunkte bei der Prüfung auf diese Einflüsse zu achten. Es kann hierbei indessen die Untersuchung des Kleingefüges an dem durch das Material genommenen ebenen Durchschnitte, welcher so fein als möglich geschliffen und polirt, dann wenig angeätzt und mit dem Mikroskop beobachtet wird, übergangen werden, weil dies Gegenstand des dritten Haupttheiles des zweiten Buches sein wird. Wir können uns vielmehr jetzt mit der oben gegebenen Kennzeichnung des Gefüges im allgemeinen begnügen, und zwar um so mehr, als dies zur Erklärung und zum Verständniss der Einflüsse ausreicht, welche besondere Gefügeverhältnisse und deren Veränderung während der Versuche nehmen können. Besonders wichtig ist diese Rücksichtnahme bei der Beschreibung der Oberflächen- und Bruchflächenerscheinungen, die das Eisen während und nach Zerreiss- und anderen Festigkeitsversuchen

[1]) Vergl. S. 91 und 125.

zeigt. Die hierbei hervortretenden Erscheinungen sind nur verständlich, wenn man von der richtigen Anschauung über das Kleingefüge ausgeht. Es wird also auch in dem Abschnitte über die Methoden der Prüfung auf das Gefüge, welches im ersten Buche behandelt wurde, zurückgegriffen werden müssen, weil die Lagenänderungen nach mathematisch-mechanischen Grundsätzen mit Rücksicht auf das Gefüge stattfinden.

Man hat den Vorgang der Lagenänderung der kleinsten Theile richtig mit dem Ausdruck „Fliessen des Eisens“ belegt, weil alle den Flüssigkeiten eigenen Kennzeichen bei diesem Vorgange zur Geltung kommen. Wenn äussere Kräfte auf ein Stück Eisen einwirken, so entstehen im Inneren desselben zwischen den kleinsten Theilen Wechselwirkungen in Form von Spannkräften. Denkt man sich ein ebenes Flächentheilchen im Inneren eines solchen Körpers, so werden zu beiden Seiten desselben eine Anzahl der kleinsten Theile lagern und die gegenseitigen Anziehungskräfte das Flächentheilchen unter den verschiedensten Winkeln durchkreuzen. Die sämmtlichen Spannkräfte zwischen den Theilchen der einen und denen der anderen Seite bilden insgesammt den Zusammenhalt des Körpers in dem gedachten Flächentheilchen und lassen sich in je eine zur Fläche normale und eine parallele Spannkraft zerlegen. Alle normalen, zu einer Spannung zusammengesetzt, stellen die Festigkeit gegen Abtrennung dar, während alle parallelen, gleichfalls zu einer Spannung vereinigt, die Festigkeit gegen Abschiebung, oder die Schubfestigkeit darstellen. So lange kein Bruch im Material eintritt, ist eine Lagenänderung der kleinsten Theile nur durch Ueberwindung dieser Schubfestigkeit möglich. Bei vollkommenen Flüssigkeiten wäre diese Schubfestigkeit $= 0$. Die in der Technik vorkommenden Flüssigkeiten besitzen alle eine Schubfestigkeit > 0, wenn sie auch sehr klein ist. Je zähflüssiger eine Masse ist, desto grösser ist jene Festigkeit. Der Uebergang von der Flüssigkeit zum festen Körper ist dadurch gekennzeichnet, dass unter mittleren atmosphärischen Druck- und Temperaturverhältnissen bei Flüssigkeiten die Schubfestigkeit im Vergleich zur specifischen Masse so gross ist, dass die der Masse proportionale Schwerkraft allein schon genügt, um die Schubfestigkeit zu überwinden, also z. B. bei einer beliebigen Oberflächenform eine Verschiebung der Flüssigkeitstheilchen einzuleiten, welche die horizontale Einstellung anstrebt. Bei festen Körpern, also auch beim Eisen, ist die Schubfestigkeit zwar so gross, dass die Schwerkraft allein nicht ausreicht, sondern höhere Spannungszustände herbeigeführt werden müssen, um Lagen- und Formänderungen, d. h. Fliessen, zu erzielen, aber die Aehnlichkeit des Formänderungsvorganges ist derart, dass die Bezeichnung „Fliessen“ zutreffend genannt werden muss. Wir werden diesen Ausdruck beibehalten und gleichzeitig diejenige Grenze, welche bei anwachsendem Belastungszustand erreicht wird, wenn die Lagenänderungen, d. h. die bleibenden Formänderungen, beginnen, als Fliessgrenze bezeichnen.

Geschichtliches.

Unter den Materialuntersuchungen der älteren Zeit mögen diejenigen Musschenbrock's, und nach ihm die von Prony, Rondelet, Tredgold und Lagerhjelm ausgeführten genannt werden. Ausführliches über dieselben enthalten die Jahrbücher des k. k. polytechn. Institutes in Wien (1824 bis 1839). Nach ihnen wären die Versuche Vicat's, 1834 ausgeführt, zu nennen, die das Verhalten von Drähten bei dauernder Belastung zum Gegenstand hatten. Eine grössere Zahl von Untersuchungen der Ingenieure Stephenson, Fairbairn und Hodgkinson, die beim Bau der Britannia-Brücke zwischen 1840 und 1846 stattfanden, sind neben den Experimenten Gerstner's und Brix' mit Eisendraht zu erwähnen. Unter neueren Versuchen stehen die von Kirkaldy 1862 veröffentlichten, planmässig und in grosser Zahl mit über tausend Eisensorten ausgeführten Zerreissversuche oben an; er bestimmte neben der Festigkeit auch die Dehnung und Einschnürung. Knut Styffe hat grosse Verdienste um die Prüfung von Eisenbahnmaterial; ganz besonders aber Wöhler, dessen Dauerversuche eine wesentliche Anregung zu den in jüngster Zeit ausserordentlich eifrig betriebenen Materialuntersuchungen gegeben haben. Erhebliches Verdienst gebührt auch Bauschinger, der durch zahlreiche, sehr gediegene Versuchsreihen eine Anzahl neuer Gesichtspunkte eröffnete. Von ihm wurden gleichfalls Dauerversuche mit verschiedenen Materialien ausgeführt, und zwar mit Verwerthung der Erfahrungen, die von Wöhler gemacht worden waren. Das ganze Versuchswesen hat sich in jüngster Zeit ausserordentlich entwickelt, nachdem man immer mehr den Werth des Versuches nicht bloss für wissenschaftliche Untersuchungen, sondern auch für die Praxis erkannt hat. Die Maschinen und Apparate haben sich sehr vervollkommnet und man ist jetzt imstande, einen hohen Grad von Zuverlässigkeit und Genauigkeit in den Versuchsergebnissen zu erreichen. Die meisten grösseren Staaten haben amtliche Versuchsanstalten errichtet [1]), die theilweise sehr umfangreich angelegt sind. Neben denselben werden aber auch von fast allen Eisenbahnverwaltungen und grösseren Hüttenwerken Proben ausgeführt, wenn auch oft nur für den eigenen Bedarf und deshalb auch nach besonderen Methoden. Da es jedoch wünschenswerth ist, dass überall möglichst nach einheitlichen Methoden geprüft wird, weil man gefunden hat, dass die Methoden oft von bedeutendem Einfluss auf die Versuchsergebnisse sein können, und weil eine Vergleichbarkeit der an verschiedenen Stellen ausgeführten

[1]) Die ersten staatlichen Versuchsanstalten wurden auf Anregung und nach den Vorschlägen von Dr. H. Wedding in Berlin eingerichtet.

Versuche sehr werthvoll ist, so laufen die Bestrebungen zur Einführung einheitlicher Prüfungsmethoden beständig fort. Bei der Schwierigkeit, in dieser Beziehung zu dem gewünschten Ziele zu gelangen, darf es nicht Wunder nehmen, wenn trotz vielseitiger und ernster Arbeit noch keine Einigkeit herrscht. Dies ist auch der Grund, warum man mit den Bestrebungen nach Klassification der Eisensorten bezüglich ihrer technischen Eigenschaften bis heute noch nicht zu einem bestimmten Ziel gekommen ist. Wenn eine Klassification auf die Ergebnisse von Festigkeitsversuchen sich gründen soll, so muss vor allem Sicherheit vorhanden sein, dass mit dem gleichen Material auch überall die gleichen Versuchsergebnisse gewonnen werden; diese Sicherheit war bisher nie hinreichend vorhanden, deshalb haben auch die früher aufgestellten Klassifications-Bedingungen immer zu Reibungen zwischen den Hüttenwerken und den Hauptabnehmern, den Eisenbahnverwaltungen, geführt. Es möge hier noch kurz erwähnt werden, dass zur Vereinfachung der Klassificationen vielfach das Bestreben vorhanden war, die für den Ingenieur in Frage kommenden Eigenschaften nicht durch mehrere Zahlen auszudrücken, sondern durch eine einzige Werthziffer insgesammt zu kennzeichnen, obwohl es unmöglich ist, vielseitige Werthe in einer einzigen Ziffer auszudrücken. Unter Wöhler's Einfluss entstand 1877 die Denkschrift des Vereins deutscher Eisenbahnverwaltungen über die Einführung einer staatlich anerkannten Klassification von Eisen und Stahl. Nachdem man früher die Schlagprobe hatte gelten lassen, wurde nunmehr auf der Hauptversammlung des oben genannten Vereins im Jahre 1879 zu Salzburg die Zerreissprobe als ausschlaggebend und die Einschnürung an der Bruchstelle als richtiges Maass für die Zähigkeit hingestellt. Der Verein deutscher Eisenhüttenleute erhob lebhaften Widerspruch und stellte dagegen als Maass der Zähigkeit die Bruchdehnung auf. Man ist erst in neuester Zeit unter Annahme dieser Forderung zu einem Ausgleich gekommen [1]).

[1]) Vergl. Stahl und Eisen 1889, S. 89, 349 und 1890, S. 283.

ZWEITER ABSCHNITT.

HÜLFSMITTEL ZUR PRÜFUNG.

Allgemeines.

Zu den Prüfungen, die in der Einleitung als nothwendig hingestellt wurden, bedarf es einer stattlichen Reihe besonderer Vorrichtungen, die sich in zwei Klassen theilen lassen, erstens Maschinen zur Ausübung der Kräfte, zweitens Vorrichtungen zum Messen der Formänderungen.

Alle Maschinen, welche kurzweg Festigkeitsmaschinen genannt werden, zerfallen daher in zwei getrennte Theile, von denen der eine die Kraft auf das Probestück ausübt, während der andere dieselbe genau misst; neben diesen Hauptmaschinen stehen auch noch kleinere in Verwendung, welche ohne kraftmessenden Theil sind. Man geht bei den neueren Festigkeitsuntersuchungen davon aus, dass die Eisensorten niemals gleichartig genug sind, um in dünnen Probestücken einen annähernden Durchschnitt ihrer Eigenschaften zu geben. Infolge dessen können nur grosse und kräftige Maschinen benutzt werden, um zuverlässige, wissenschaftlich und praktisch verwendbare Ergebnisse zu erhalten; die Leistungsfähigkeit der Festigkeitsmaschinen pflegt zwischen 50 und 100 Tonnen zu liegen. Für das Verständniss der einzelnen Prüfungsmethoden kommt es wenig darauf an, wie die Einzelheiten angeordnet sind. Wir werden uns deshalb darauf beschränken, die Maschine von Werder und die von Emery zu beschreiben; letztere deshalb, weil sie die bis jetzt anerkannt beste Konstruction bildet, erstere als eine der verbreitetsten und von den Einrichtungen mit Schneidenhebeln wohl auch besten. Allgemein möge nur erwähnt werden, dass bei Festigkeitsmaschinen in der Regel der Antrieb durch den Kolben einer hydraulischen Presse oder durch eine Schraube geleistet wird, wobei dieser Kolben oder die durch mechanische Mittel bewegte Schraube sogenannte Einspannvorrichtungen trägt, durch welche die Kräfte auf die Versuchsstücke übertragen werden. Für Zerreissversuche sind diese Einspannvorrichtungen, „Einspannköpfe“, mit Hülfsmitteln versehen, welche das eine Stabende (Stabkopf) festhalten. Für Druckversuche enthalten die Einspannvorrichtungen gewöhnlich stellbare Druckplatten.

Der zur Kraftmessung bestimmte Theil der Maschinen ist entweder ein Hebelmechanismus mit ein- und mehrfacher Uebersetzung, an welchem einerseits durch gleiche Einspannvorrichtungen, wie die vorher

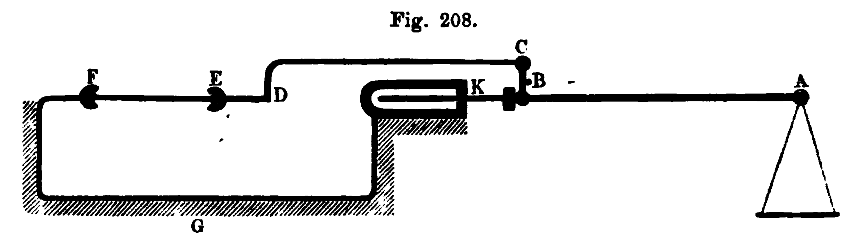
bezeichneten, der Widerstand wirkt, den das Versuchsstück ausübt, während andererseits Gewichte auf einer Wagschale, Laufgewichte auf einem der Hebel, Pendelgewichte oder Federkräfte gegenwirken, oder er besteht in solchen Vorrichtungen, durch welche der Widerstand des Versuchsstückes in eine hydraulische Pressung umgesetzt werden kann.

A. Maschinen.

1. Die Werder'sche Prüfungsmaschine.

Nach dem in Fig. 208 gegebenen Schema trägt das feste Gestell G der ganzen Maschine rechts den Cylinder einer hydraulischen Presse und links den festgelagerten Einspannkopf F für das Versuchsstück FE. Bei E liegt der bewegliche Stabkopf in der gleichen Ein-

Fig. 208.



spannung wie bei F. Wenn nun durch den Antrieb in der hydraulischen Presse der Kolben K sich langsam um einen kleinen Betrag nach rechts verschiebt, so wird der Winkelhebel ABC, so lange keine Gewichte auf der Wagschale bei A wirken, durch den Widerstand des Versuchsstabes FE im Drehpunkte C zurückgehalten und der Punkt B nach rechts gedrängt, wodurch sich die Wagschale etwas anheben muss und daher aus der Gleichgewichtslage, bei welcher der mit einer festen Libelle versehene Arm AB horizontal steht, herauskommt. Setzt man dann so viel Gewichte auf, dass AB wieder horizontal steht, etwa P kg, dann ist die Kraft am Winkelhebel bei C, also auch als Zugkraft am Versuchsstück bei E, gleich

$$P \cdot \frac{\widehat{AB}}{\widehat{BC}},$$

d. i. nach den von Werder gewählten Verhältnissen

$$\frac{P \,.\, 1500\,\text{mm}}{3\,\text{mm}} = 500 \,.\, P\,\text{kg}.$$

Man beachte, dass die in dem Kolben K entstehende Liderungsreibung nicht mit gemessen wird, obwohl sie bei der Vorwärtsbewegung des Kolbens durch die hydraulische Pressung auch mit überwunden werden

muss. Das ganze Stück CDE ist an dem entsprechend erweiterten Körper des Kolbens K in Ringen aufgehängt und macht in diesen Ringen mit wenig Reibung nur so viel Bewegung, als dem Spiel des Winkelhebels ABC beim Ausschlag entspricht. Der letztere beträgt bei A etwa $\pm$ 10 mm, also bei C in horizontaler Richtung $\pm$ 0,02 mm. Auch der Hebel ABC ist am Kolbenkörper K und zwar in zwei Schneiden wie der Wagebalken einer chemischen Feinwage aufgehängt. Der Kolben K mit dem ganzen an ihm aufgehängten Apparat zur Kraftmessung ruht seinerseits nicht bloss in dem Cylinder, sondern auch ausserhalb desselben wie ein Schlitten auf dem festen Gestell, so dass die hydraulische Presse auch noch die hier entstehende gleitende Reibung überwinden muss. Die letztere ist bei der Kraftmessung gleichfalls ohne Einfluss. Der Winkelhebel trägt bei A, B und C als Angriffspunkte der Kräfte Schneiden. Aus den Gleichgewichtsgleichungen erkennt man, dass die auf der Wagschale stehende Last P kg zugleich mit dem Gewicht des Hebels in den seitlichen Schneiden aufgehängt ist und von dem Kolbenkörper K mitgetragen werden muss und dass die horizontalen Kräfte bei C und B entgegengesetzt gleich

$$500\,P$$

sein müssen. Bei der Gesammtleistung der Maschine von 100000 kg muss demnach diese ganze Last durch eine Mittelschneide in B und zwei um 3 mm höher liegende seitliche Schneiden bei C ausgehalten und aufgenommen werden.

Benutzung der Werder-Maschine.

Die Benutzung der Maschine geschieht so, dass man (ohne einen Stab FE) das um den oben genannten Betrag von etwa 0,02 mm schwingende System $ABCDE$ durch ein auf dem Winkelhebel verschiebbares Gewicht „zum Einspielen bringt“, so dass die Libellenblase in der Mitte bleibt, alsdann den Stab einlegt und diejenigen Gewichte auf die Wagschale stellt, welche man in 500 facher Vergrösserung auf den Stab als Zugkraft wirken lassen will. Beim Aufsetzen der Gewichte schlägt der Winkelhebel nach unten und die Wagschale stellt sich auf ihre Unterlage (die sich etwa 10 mm darunter befindet, wenn der Hebel einspielt) und zwar deshalb, weil bei C noch kein Widerstand des eben lose eingelegten Stabes wirkt; beim Anziehen, d. h. beim Vorgehen mit dem Kolben, kann sich dann erst ein Widerstand bei C entwickeln; man geht so lange mit dem Kolben vor, bis die Last angehoben ist und der Hebel einspielt.

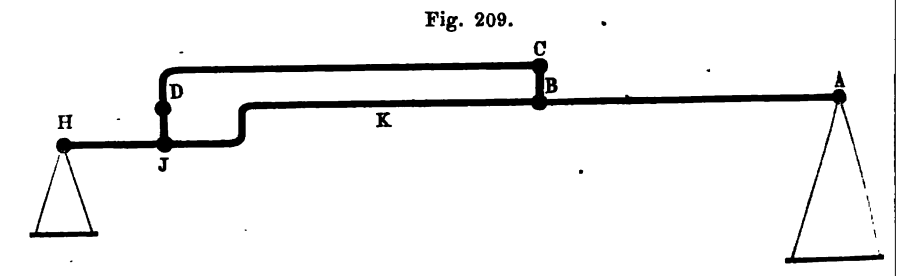
Es kommt nur noch darauf an, das Verhältniss $\frac{AB}{BC} = 500$ jederzeit kontroliren und bestimmen zu können. Hierzu bedarf es nur der Einrichtung, bei E eine Zugkraft genau bekannter Grösse anbringen zu können, die dann als auch bei C wirkend mit einem ganz bestimmten

Gewicht auf der Wagschale den Hebel zum Einspielen bringt. Es sei z. B. die Kraft bei $E = 500$ kg, und man hätte, ohne den Kolben irgend wie in Bewegung versetzen zu müssen, den Hebel ABC durch Aufsetzen von 1,009 kg zum Einspielen gebracht, so wäre das gesuchte Uebersetzungsverhältniss:

$$\frac{AB}{BC} = \frac{1,009}{500} = 0,00202.$$

Lässt man in der Kräftemessung 1 Proc. Fehler zu, so darf dies Uebersetzungsverhältniss von 0,002 die beiden Werthe $0,002 \pm 0,00002$ nicht überschreiten. Sollte aus irgend einem Grunde dennoch eine grössere

Fig. 209.



Abweichung vorhanden sein, so ist eine Aenderung des einen Hebels nothwendig; in der Regel corrigirt man den Schneidenabstand BC. Diese Kontrolkraft von 500 kg bei E wird (vergleiche Fig. 209) durch einen kleineren zweiten Winkelhebel DJH mit unveränderlichem, leichter nachmessbarem Uebersetzungsverhältniss ausgeübt [1]). Dieses Verhältniss $\frac{HJ}{JD}$ ist gleich 10, so dass 1 kg auf der Wagschale bei A durch 50 kg bei H im Gleichgewicht gehalten wird. Man nimmt an, dass die Kontrolwage DJH unverändert ist und beurtheilt somit an ihr etwaige Veränderungen der Hauptwage zur Bestimmung der Versuchskräfte. Selbstverständlich bildet die Verbindung BJ den Kolbenkörper K in seiner ganzen Ausdehnung.

Einzelheiten der Werder'schen Maschine.

Zur Beschreibung der wichtigsten Einzelheiten dienen Fig. 210 und Fig. 211. Die Wagschale A dient zur Aufnahme der Gewichte, welche einzeln aufgesetzt und abgenommen werden müssen, und hängt in einer kurzen Schneide auf dem lang nach rechts aus der Maschine heraustretenden Hebel C. Das vor demselben sichtbare kleine Schwungrad mit dem Handgriff ist dazu bestimmt, den ganzen schweren Kolbenkörper auf seinem Schlitten mit Hülfe eines Schneckenantriebes wieder in den

[1]) Bauschinger wendet einen bei FE einzuspannenden Normalstab an, dessen Dehnung für bestimmte Belastung genau bekannt ist.

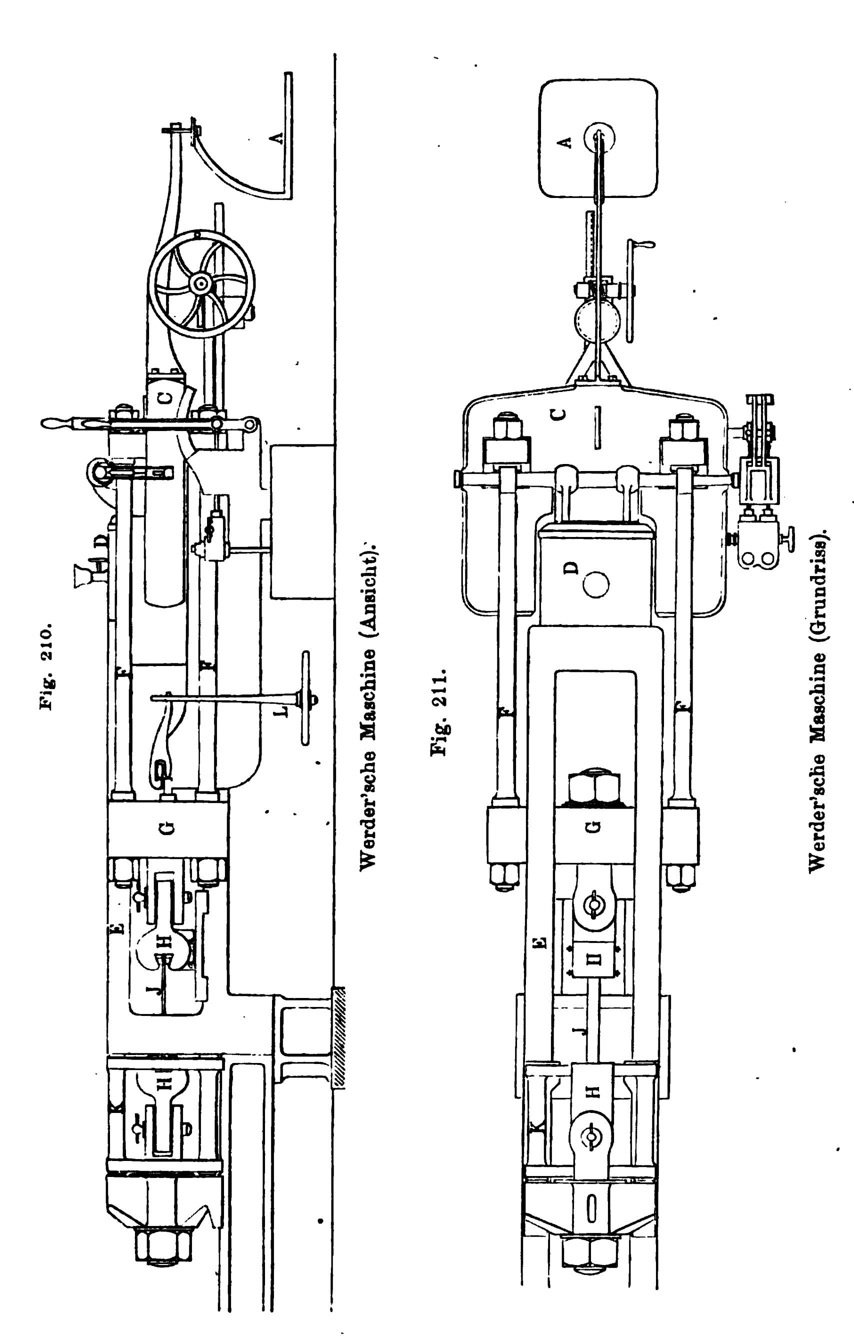


Fig. 210.

Werder'sche Maschine (Ansicht).

Fig. 211.

Werder'sche Maschine (Grundriss).

Cylinder D hineinzudrücken, wenn ein Versuch beendet ist. Die im Aufriss (Fig. 210) und im Grundriss (Fig. 211) dargestellte Form der ganzen Maschine ist diejenige für Zerreissversuche. Man sieht einen Flachstab J für die Prüfung in den Einspannköpfen H befestigt; der links liegende ist der feste, der rechts liegende dagegen der bewegliche, die ganze Dehnung des Stückes J mitmachende Einspannkopf. Der letztere ruht mit vier kleinen Rollen auf einer Unterlagsplatte; da es jedoch nicht möglich ist, die Stäbe ganz zentrisch herzustellen, so kann bei hohen Belastungen ein sehr starker Druck auf diese Röllchen kommen und damit eine Reibung entstehen, welche in die Messung der Materialwiderstände fehlerhaft eingeht; man sollte deshalb diese Auflagerung besser weglassen. Die Einspannköpfe sind um die Hauptbolzen, durch die sie in der Maschine gehalten werden, drehbar, so dass horizontale Verschiebungen zur zentrischen Selbsteinstellung der Versuchsstäbe leicht möglich sind. Durch Anlegen eines Lineals an die Seitenflächen der Einspannköpfe überzeugt man sich, ob das Materialstück gerade liegen geblieben ist oder ob sich dasselbe nicht etwa seitlich verzogen hat, denn hierdurch würde eine ungleichmässig über den Querschnitt vertheilte Spannung stattfinden.

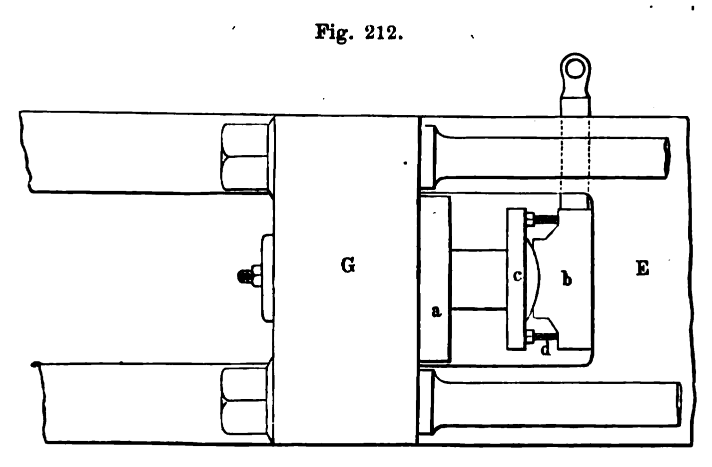
Der feste Einspannkopf hängt durch den Bolzen an einem Querhaupt, welches sich durch Vermittelung eines Einsatzstückes K (deren mehrere verschiedener Grösse zur Maschine gehören, um für verschieden lange Probestäbe das Querhaupt weiter nach links verlegen zu können) an das feste Gestell E legt. Der bewegliche Einspannkopf hängt an einem Querhaupt G, von welchem jederseits zwei Zugstangen nach vorn gehen. Die auf derselben Seite liegenden beiden Zugstangen sind am vorderen Ende durch je ein kleines vertikal liegendes Querstück verbunden. Soll also eine Zugkraft an dem Versuchsstabe J ausgeübt werden, so müssen die zuletzt erwähnten Querstücke der Zugstangen nach rechts bewegt werden. Letzteres geschieht durch den Kolben der hydraulischen Presse, welcher sich gegen die tiefer liegende Mittelschneide des Haupthebels drückt. Die fraglichen Querstücke durchdringen nämlich in viereckigen Ausschnitten den Hebelkörper, und liegen vor den seitlichen Schneiden desselben, so dass die Gewichte auf der Wagschale A den Haupthebel in der Mittelschneide von rechts nach links auf die Stirnfläche des Kolbenkörpers pressen und andererseits die seitlichen Schneiden von links nach rechts gegen die beiden Querstücke pressen. Im Aufriss ist die Kontrolwagschale L mit angegeben.

Einrichtung für Druckversuche.

Bei **Druckversuchen** benutzt man den Raum zwischen dem Querhaupt G und dem festen Gestell E; man entfernt aus dem Querhaupt G die Hauptschraube nebst ihrer Mutter und setzt an Stelle der-

selben die eine Druckplatte *a* ein (Fig. 212). Die andere Druckplatte *c* ist in einer Kugelfläche genau durch die Stellschrauben *d* einstellbar und hängt an der auf dem festen Gestell *E* eingehängten Platte *b*.

Fig. 212.

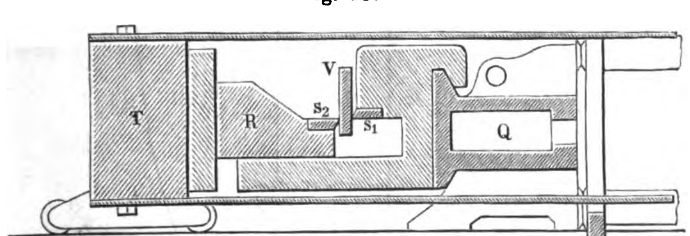


Einrichtung für Druckversuche.

Einrichtung für Scherversuche.

Bei Scherversuchen wird vor das Gestell *E* ein anderes Querhaupt *Q* (Fig. 213) gelegt, auf welchem das Versuchsstück *V* zwischen

Fig. 213.



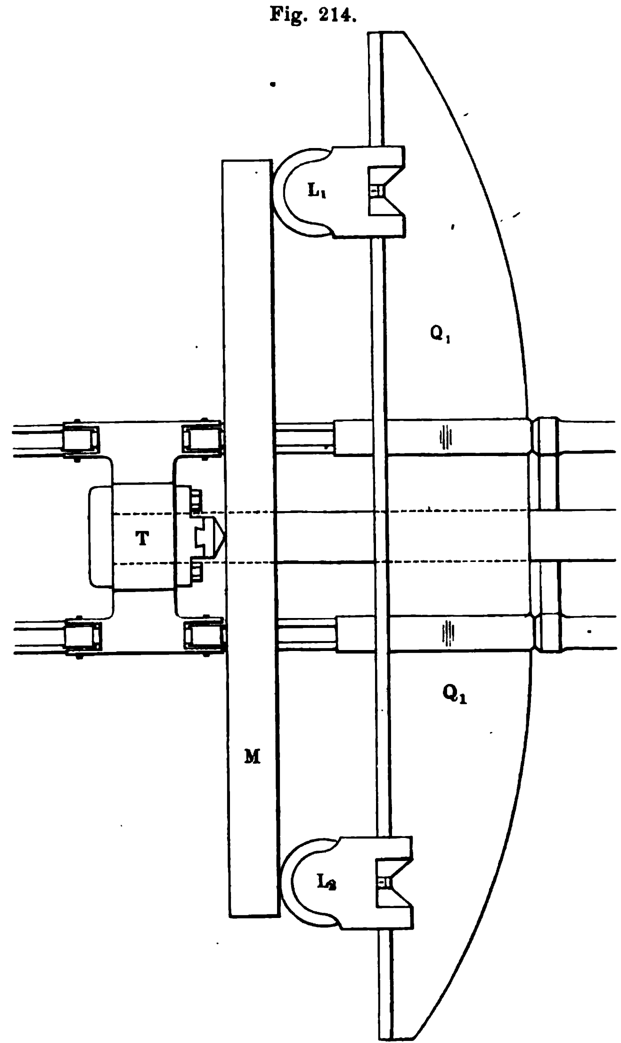
Einrichtung für Scherversuche.

die Messer s_1 und s_2 zu liegen kommt. Der Theil *R* mit dem Messer s_2 wird beim Versuch durch Vermittelung des Wagens *T*, der durch Zugstangen am Querhaupt *G* der Maschine hängt, zugleich mit dem Kolben der Maschine von links nach rechts geschoben. Hierbei tritt die Reibung von *R* auf einer Unterlage und die rollende Reibung von *T* auf dem Maschinengestell als Fehler in die Kraftmessung.

Einrichtung für Biegungsversuche.

Bei Biegungsversuchen ist die Einrichtung ähnlich der bei Scherversuchen. Man legt an Stelle von Q ein grösseres Querhaupt Q_1

Fig. 214.



Einrichtung für Biegungsversuche.

ein (Fig. 214), auf welchem die Unterlagen L_1 und L_2 für das Probestück M befestigt sind. Die Einrichtung ist so getroffen, dass die Spann-

weite $L_1 L_2$ beliebig gewählt werden kann. In der Mitte des Versuchsstückes M erfolgt der Druck durch den Druckwagen T, welcher durch eine oberhalb und eine unterhalb von Q_1 nach dem Querhaupt G der Maschine führende Zugstange verschoben wird. Hiernach tritt wiederum die rollende Reibung von T auf dem Maschinengestell als Fehler in die Kraftmessung.

Einrichtung für Drehungsversuche.

Bei Drehungsversuchen (Torsionsversuchen) wird die Einrichtung wie bei den Biegungsversuchen beibehalten, nur fallen die Auflagen L_1 und L_2 weg. Es wird alsdann ein Theil seitlich auf Q_1 geschraubt, welcher ein Sperrad trägt, in dem das eine Ende des Versuchsstückes centrisch eingeklemmt wird. Ein zweiter Theil wird in der Mitte auf Q_1 geschraubt; er besteht aus einer Kurbel, deren Drehaxe mit der des Sperrades, also auch des Versuchsstückes, zusammenfällt. Das Versuchsstück ist mit seinem anderen Ende in dem Kurbelkörper eingeklemmt. Der Druckwagen, welcher bei Biegungsversuchen den Mitteldruck erzeugt, legt sich jetzt gegen die Kurbel und versucht das eingespannte Probestück zu drehen. Da das andere Ende des letzteren mit dem Sperrrad unbeweglich ist, so gelangt auf diese Weise ein auf die Wagschale A aufgesetztes Gewicht an der Kurbellänge, also ein messbares Torsionsmoment, zur Wirkung, freilich mit der ganzen Reibung bei der Kurbeldrehung und bei der Bewegung des Druckwagens.

Einspannvorrichtungen der Werdermaschine.

Die wichtigsten Einspannvorrichtungen, welche für die Prüfung des Eisens in Frage kommen, sind in Fig. 215 u. Fig. 216 skizzirt. Die

Fig. 215.

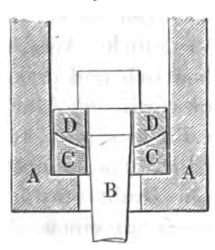
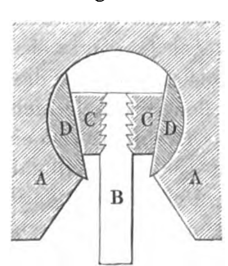


Fig. 216.

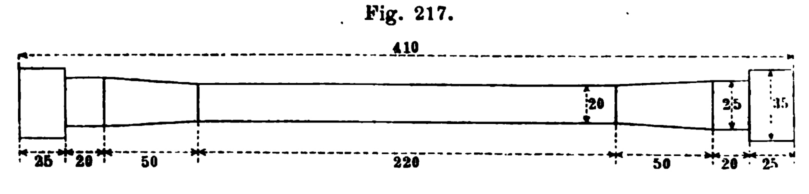


Einspannvorrichtungen.

Probestäbe erhalten, wenn sie als Rundstäbe zur Prüfung kommen, die in Fig. 217 (a. f. S.), als Flachstäbe die in Fig. 218 gezeichnete Form. Der im Hauptbolzen der Maschine gehaltene Einspannkopf A (Fig. 215)

erhält zunächst als Einlagen die Stücke *C*, in die sich wiederum die Kugellager *D* passend einlegen. Das Stabende *B* reicht durch die vordere Oeffnung in *A* und durch die vier Kugellagertheile hindurch und legt sich mit dem vorspringenden Rand des Kopfes gegen die Theile *D*. Man setzt voraus, dass kleine Ungenauigkeiten in der Form des Stabes durch diese Lagerung ausgeglichen werden können. Für Flachstäbe benutzt man andere Einspannköpfe (Fig. 216) *A* (vergl. auch die Darstellung der ganzen Maschine auf S. 512), in denen die cylindrischen Theile *D*,

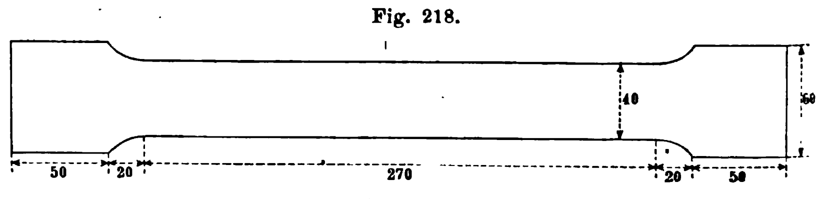
Fig. 217.



Rundstab.

zwischen welche sich das Stabende *B* mit den Keilen *C* drängt, eine Einstellung ermöglichen. Die am Stabkopf eingefrästen Nuten halten den Stab in den Keilen fest, da die letzteren ganz gleiche Fräsung wie die Stabköpfe auf ihrer Innenseite besitzen. Um das Einlegen bequemer zu haben, werden die zusammengehörigen Keile durch zwei seitliche

Fig. 218.



Flachstab.

Schrauben mit einander verbunden und so an den Stabkopf gepresst. Sobald eine geringe Anfangslast den Stab spannt, werden diese Schrauben entfernt.

Für Drähte müssen besondere Einrichtungen getroffen werden. In der Regel fassen zwei Keile, in denen rundliche Ausschnitte mit Zähnen vorhanden sind, das Drahtende zwischen sich und pressen um so mehr auf den Draht, je mehr derselbe gespannt wird. Die Zähne drücken sich in das Drahtmaterial ein und müssen deshalb von der Versuchslänge nach dem Ende hin allmählich schärfer werden, damit nicht eine zu plötzliche Ueberführung der Zugkraft in den Draht stattfindet. Die Keile liegen in einem Rahmenstück, das sich an einem der beiden Hauptbolzen in der Maschine anhängen lässt.

Für Drahtseile benutzt man Seilschlösser, in denen, ähnlich wie bei der Einspannung der Drähte, zwei Keile das Seilende fassen, die mit einzelnen Spitzen auf ihrer Innenseite besetzt sind, und zwar derart, dass diese Spitzen in die Rillen des Seilendes eingepresst werden. Auch

hier sind diese Spitzen niedriger und stumpfer nach der Versuchslänge des Seiles als gegen das Seilende hin. Besser ist das Umgiessen des Seilendes mit Weissmetall in einer geeignet geformten „Seilbüchse“.

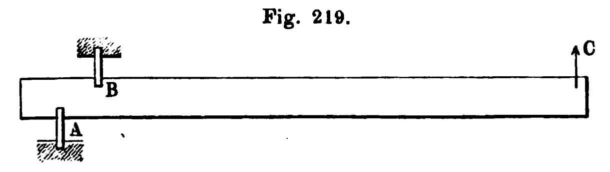
Für Druck- und Biegungsversuche ebenso, wie für Scherversuche sind keine besonderen Einspannvorrichtungen nöthig. Bei den im allgemeinen seltener vorgenommenen Drehungsversuchen pflegt man die Stabenden vierkantig herzurichten, so dass eine feste Einspannung leicht zu ermöglichen ist.

Auch bei Schlagversuchen wendet man nicht von den beschriebenen wesentlich abweichende Einspannungen an.

2. Die Prüfungsmaschine von Emery.

Der von Emery angewendete Grundgedanke schliesst sich an die Herstellung voller Beweglichkeit der einzelnen Theile in federnden Platten an, wodurch von Drehbolzen und Schneiden bei der Auflagerung der Hebel ganz abgesehen werden kann. Bei dieser Verbindung beweglicher Theile mit dem festen Gestell ist nicht bloss dem Einwurf begegnet, welchen man der Auflagerung in Schneiden, wie bei dem Wagebalken der

Fig. 219.



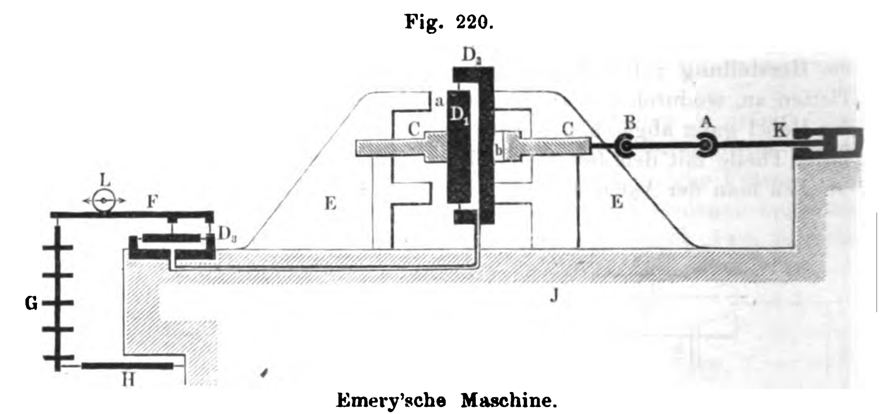
Emery'scher Hebel.

chemischen Wagen machen kann, nämlich einer Veränderlichkeit der Uebersetzungsverhältnisse durch die ungeheure Belastung der Schneide bei Festigkeitsmaschinen, sondern es ist gleichzeitig eine grosse Festigkeit der Verbindung erzielt dadurch, dass kein Abheben der Hebel eintreten kann. In Fig. 219 ist ein solcher Hebel dargestellt. Eine Kraft in C sucht den in A und B durch Platten gehaltenen Hebel zu verdrehen. Die in den Platten hierdurch hervorgerufenen Widerstände, die in den Mittellinien derselben angreifend gedacht werden müssen, entsprechen den äusseren Abständen der Punkte A, B und C. Emery hat überall, wo solche Hebel wirken, die Bewegung derselben so gering eingerichtet, dass bei der Wirkung der Hebel die Platten weit unter ihre „Elastizitätsgrenze“ gedrückt werden, so dass sie eigentlich wie moleculare Federn wirken. Weiter unten wird gezeigt werden, wie gering die Bewegungen der Hebel sind.

Die Einrichtung der Emery'schen Maschine ist schematisch in Fig. 220 (a. f. S.) dargestellt. Das feste Gestell der ganzen Maschine ist J; dasselbe trägt einen hydraulischen Cylinder, dessen Kolben K auf das Versuchsstück AB wirkt. In der gezeichneten Stellung ist die Maschine für

einen Zerreissversuch eingerichtet. Der Kolben bewegt sich von links nach rechts, übt einen Zug durch die Einspannung A auf das Stück AB aus und es wird der Widerstand, den der Probestab ausübt, durch die Einspannung B auf den Rahmen C übertragen. Dieser Rahmen umfasst die sogenannte Emery'sche Dose, die aus den Theilen D_1 und D_2 besteht und im Bilde (Fig. 220) schwarz ausgeführt ist. Diese Dose besteht aus einem flachen, kreisrunden Gefässe D_2, welches man sich mit Flüssigkeit gefüllt denken muss, und welches durch ein papierdünnes Blech gedeckt ist, das am ganzen Umfang auf D_2 aufgelöthet wurde. Auf dieses Blech legt sich der Deckel D_1, dessen Durchmesser um ein Geringes kleiner ist, als die durch das Blech gedeckte Oeffnung von D_2. Hierdurch ist es möglich, mit Rücksicht auf die verschwindend kleine Zu-

Fig. 220.



Emery'sche Maschine.

sammendrückbarkeit der Flüssigkeit, einen auf D_1 ausgeübten Druck durch eine verschwindend kleine Bewegung des Deckels D_1 gegen die Dose hin in einen Flüssigkeitsdruck umzusetzen, wobei das Blech [1]) eine äusserst geringe Biegung erfährt. Durch eine Oeffnung in D_2 pflanzt sich in einem dünnen Rohr die Flüssigkeitspressung bis in den getrennt aufgestellten Messapparat fort.

Der Rahmen C, in verticalen Federn ruhend, legt sich beim Anspannen des Stabes von links gegen den Deckel D_1, und da sich D_2 oberhalb und unterhalb des Rahmens gegen die Theile E des festen Gestells stützt, so kann die Dose in Wirksamkeit treten.

Sollen Druckversuche ausgeführt werden, so verlegt man durch eine besonders sinnreiche Einrichtung den Rahmen C von rechts nach links so weit, dass er sich zuerst vom Deckel D_1 abhebt, dass dann der Zwischenraum b verschwindet und die ganze Dose bei der Weiterbewegung links gegen den festen Gestelltheil E sich anlegt. Hierdurch ist es erreicht, dass die Dose unter allen Umständen Druck erhält.

---

[1]) Man nennt dasselbe Emery-Membran.

Kraftmessung bei der Emerymaschine.

Es handelt sich jetzt noch um eine genaue Kraftmessung, indem die hydraulische Pressung zwischen D_1 und D_2, also in der Dose, mit Gewichten genau ermittelt wird. Hierzu dient der von der eigentlichen Maschine völlig getrennte Messapparat, welcher allein durch das von der Dose weggeleitete Röhrchen mit der Maschine verbunden ist. Jenes Röhrchen führt zunächst in eine der grossen Dose in der Maschine grundsätzlich gleich ausgeführte kleinere Dose D_3, in der die Pressung der Flüssigkeit gegen den Deckel in einem bestimmten Verhältniss kleiner ist als der auf den Deckel D_1 in der Maschine durch das Probestück ausgeübte Druck. Man kann sich die Deckel beider Dosen als Wagschalen denken, wobei diese Wage in der in Fig. 221 (a. f. S.) dargestellten kleineren Emery-Maschine von 70 t Leistung eine Uebersetzung von 1:20 besitzt. Der in D_3 vorhandene Druck gegen den Deckel wird alsdann durch eine federnde Platte auf einen Hebel übertragen und kann hier durch Laufgewichte L oder einzeln aufzuhängende Gewichte G ins Gleichgewicht gesetzt werden. Um ein Pendeln der Aufhängestange mit den Gewichten G zu verhüten, ist die Stange H gleichfalls mit federnder Verbindung und Befestigung angebracht.

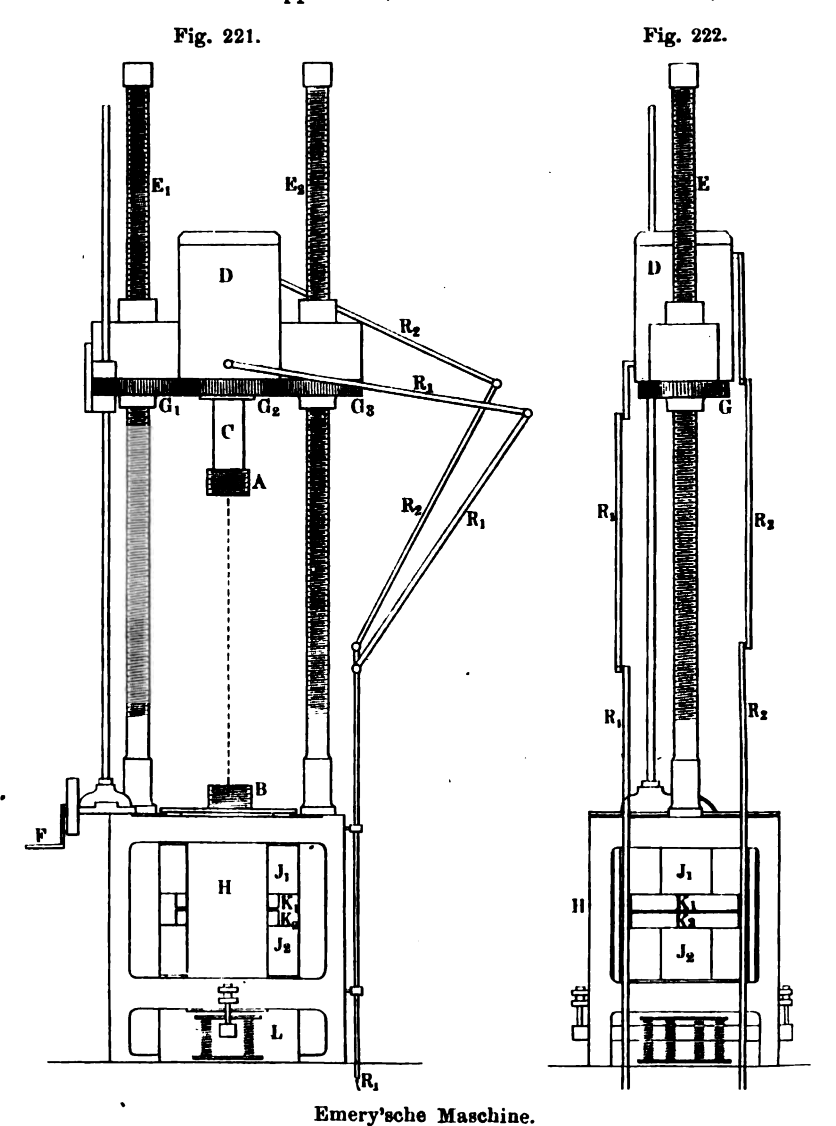
Ausser der schematischen Darstellung, die der grössten bis jetzt ausgeführten Emery-Maschine[1]) entspricht, geben wir die Ansicht einer Emery-Maschine von 70 t Leistung[2]) in Fig. 221 und Fig. 222 ohne den Messapparat. Man sieht zunächst in dem oberen Theil der Maschine den Cylinder D der hydraulischen Presse, welche bei Druckversuchen durch das Knierohr R_2, bei Zugversuchen durch R_1 gespeist wird. Aus diesem Cylinder D ragt nach unten der Kolben C mit dem Endgewinde A heraus, an welchem die verschiedenen Einzelvorrichtungen für Zug-, Druck- oder Biegeversuche angeschraubt werden. Der Körper des hydraulischen Cylinders enthält seitlich zwei Muttern, die durch Riemen- oder Kurbelantrieb F vermittelst der Zahnräder G_1, G_2 und G_3 gedreht werden können, so dass A, C und D zugleich gehoben oder gesenkt werden. Die Zahnräder G_1 und G_3 sitzen auf den Muttern fest, während G_2 lose ist. Hierdurch kann mit grosser Leichtigkeit je nach der Länge der Probestäbe eine grobe Einstellung der ganzen hydraulischen Presse mit der Einspannvorrichtung an A längs der Schrauben E_1 und E_2 stattfinden. Der untere Theil der Maschine enthält zunächst den Rahmen H, an welchem das Gewindestück B für die Einspannvorrichtungen sitzt, und welcher die Dose $K_1 K_2$ sammt den Querstücken J_1 und J_2 umschliesst. Beim Zerreissversuch strebt H nach oben, legt sich also gegen J_2 von unten nach oben, und da J_1 ebenso gegen das feste

[1]) Im Watertown-Arsenal in Massachusetts, U. S. Am. Leistung: 400 t. —
[2]) Aufgestellt im k. k. technol. Gewerbe-Museum in Wien.



Gestell liegt, so wird der untere Dosentheil K_2 gegen K_1 gedrückt, wodurch die hydraulische Pressung der Dose erzeugt wird. Wir erwähnen schliesslich noch den Apparat L, welcher dazu bestimmt ist, der Dose

Fig. 221. Fig. 222.



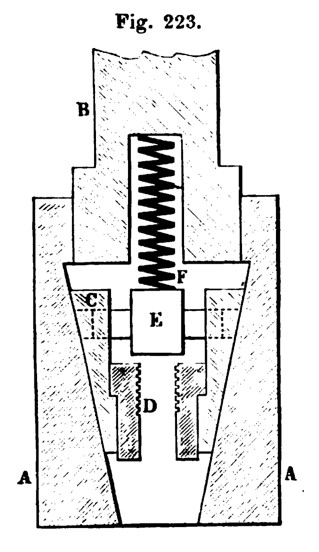
Emery'sche Maschine.

eine Anfangspressung zu ertheilen; dies ist unbedingt nothwendig, weil bei den Umstellungen der Maschine von Zug auf Druck die Tragfedern des Rahmens H und der Dose K mit den Querstücken J immer

etwas, wenn auch sehr wenig, aus ihrer ungebogenen Form gedrängt werden; natürlich werden sie bei Zugeinstellung etwas nach oben gebogen, bei Druckeinstellung nach unten. Die hierzu nothwendige Biegungskraft wird durch acht kräftige Federn im Apparat L geleistet. Ausserdem dienen diese Druckfedern dazu, bei den sehr schwankenden Gewichten der verschiedenen Einspannvorrichtungen an B der Dose immer nahezu gleiche Anfangspressung zu ertheilen.

Man hat also bei der Ausführung eines Versuches folgendes zu thun: Zuerst stelle man durch Hebung oder Senkung des Dosenkörpers die Maschine für den auszuführenden Versuch z. B. auf Zug, bringe alsdann die im Messapparate an einem der drei Hebel angebrachten Laufgewichte (drei verschieden grosse) in eine solche Stellung, dass der Zeiger im Messapparate bei leerer Maschine mit den als Lasten wirkenden Einspannvorrichtungen auf Null zeigt. Dann spannt man den Stab ein und lässt die Pumpe, durch welche die hydraulische Presse gespeist wird, durch Oeffnen des hierzu im Messapparate vorhandenen Ventils in Gang kommen. Die an den Hebeln im Messapparate aufgehängten Gewichte werden dann einspielen, wenn der Stab denselben entprechend angespannt ist. Der Messapparat enthält ausser den zum Ausgleichen bestimmten drei Laufgewichten noch ein solches für Belastungen von 0 bis 10 kg, ferner vier Sätze Gewichte für Belastungssteigerung von 10 zu 10, von 100 zu 100, von 1000 zu 1000 und schliesslich von 10000 zu 10000 kg. Die Uebersetzungen sind derart, dass von den grössten sechs Gewichten (zu je 10000 kg) jedes etwa 1 kg wiegt. Der zweite von den drei Hebeln ist mit zwei Anschlägen versehen, die ebenso wie dieser Hebel imstande sind, sämmtliche angehängten Gewichte im Gleichgewicht zu halten, falls in der Maschine bei 70000 kg der Bruch erfolgt. Durch diese Anschläge ist auch die Beweglichkeit des ganzen Apparates so weit begrenzt, dass der Zeiger höchstens $\pm$ 20 mm an seiner Spitze ausschlägt, wobei der Dosendeckel $\pm$ 0,00005 mm verticale Verschiebung erleidet.

Fig. 223.



Einspannvorrichtung.

Einspannvorrichtungen der Emerymaschine.

Die Einspannungsvorrichtung für Stäbe, welche zerrissen werden sollen, ist in Fig. 223 schematisch dargestellt und besteht aus dem Cylinder A, der auf einen der Hauptgewindeköpfe B aufgeschraubt ist. A enthält zwei kreiscylindrische Boh-

rungen, deren Axen zu einander geneigt sind. Hierdurch müssen die beiden in diesen Bohrungen gleitenden Cylinder *C* sich um so mehr einander nähern, je weiter sie nach der Mündung hin herausgleiten. Beide Gleitcylinder müssen gleichmässig vorgehen, da sie auf einer horizontalen Drehaxe an *E* sitzen. Das Stück *E* besitzt nämlich zwei Stutzen, an jedem ist ein Cylinder *C* aufgesteckt und hierdurch können die Cylinder *C* nur mit dem Stück *E* zugleich vordringen und zwar so weit, bis die für die besondere Stabform passenden Einlagen *D* einander berühren. Liegt zwischen den Einlagen *D* ein Stabende, so ist zunächst nur die Feder *F* wirksam, welche gegen das Stück *E* drückt und damit die Gleitcylinder mit den Einlagen *D* gegen das Stabende presst. Sobald aber der Stab gespannt wird, genügt die unter dem Federdruck *F* hervorgerufene Reibung zwischen den Einlagen *D* und dem Stab, um alsbald die Gleitcylinder von selbst vorzuziehen. Diese Einspannung hat sich vorzüglich bewährt und ist sehr bequem zu handhaben. Das Zurückziehen der Gleitcylinder mit Ueberwindung des Federdruckes *F* geschieht durch ein Zahnrad, welches in eine an *E* angebrachte Verzahnung eingreift und durch ein an der Aussenseite von *A* befindliches Sperrad gehemmt werden kann.

Vergleich der Werder- und Emery-Maschine.

Wenn man die beiden hier beschriebenen Maschinen von Werder und Emery mit ihren Einspannvorrichtungen ganz allgemein vergleicht, so zeigt sich, dass an Emery's Maschine alle Theile vollständig fest und diejenigen, welche sich bewegen sollen und müssen, nur in der Weise beweglich sind, in welcher es beabsichtigt ist, und nur soweit beweglich sind, als unbedingt erfordert wird. Den Hauptvorzug bildet aber bei Emery die Vermeidung der Schneidenauflagerung, bei welcher unfehlbar eine bleibende Verdrückung der Schneide entstehen muss. Hingegen bildet, wenn man auf grössere Genauigkeit verzichtet, bei der Werder'schen Maschine die Verwendung einer Schneide an Stelle der Emery'schen Dose wegen der ausserordentlich viel grösseren Einfachheit einen nennenswerthen Vorzug für die Herstellung und Billigkeit solcher Maschinen.

Stabformen.

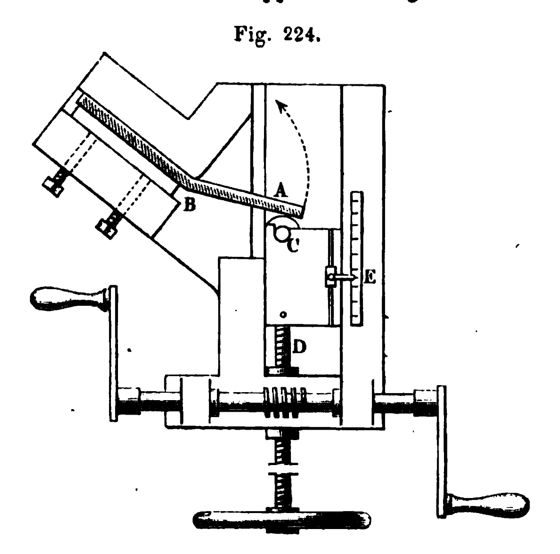
Die zur Prüfung angewendeten Stabformen sind noch keineswegs einheitlich, vielmehr werden die mannigfaltigsten Kopfformen angewendet. Wir beschränken uns auf die in den Fig. 217 und 218 (S. 514) dargestellten Formen, welche jetzt in der Kgl. Versuchsanstalt in Berlin-Charlottenburg gebräuchlich sind. Man nennt den Theil des Stabes, welcher mit gleichem Querschnitt (cylindrisch) durchgeführt ist, die Gebrauchs- oder Ver-

suchslänge; die Stabköpfe beginnen am Ende der Versuchslänge durch einen Konus oder durch Hohlkehlen. Auf der Versuchslänge bringt man die Theilstriche an, zwischen denen die Bruchdehnung ermittelt wird. Man nennt den Abstand derjenigen Marken, an welchen die elastischen Dehnungen oder die Abnahme eines Diagrammes stattfindet, die Messlänge; diese beträgt jetzt meist 150 oder 200 mm.

3. Kleinere Maschinen.

Unter kleineren Maschinen erwähnen wir den erst im dritten Abschnitte beschriebenen Härteprüfungsapparat von Middelberg und die in Fig. 224 dargestellte Vorrichtung zur Vornahme von Biegeproben[1]). In beiden Fällen findet keine Kraftmessung statt. Man kann die mit diesen Apparaten ausgeführten Versuche zwar

Fig. 224.



Biegemaschine.

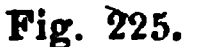
auch mit den beschriebenen grossen Maschinen ausführen, doch ist es besser, für die technologischen Proben möglichst einfache Einzelapparate herzustellen, mit deren Hülfe wenigstens das erreicht wird, dass die Willkür des Experimentators möglichst ausgeschlossen ist. Allmählich wird man auch dahin gelangen, die technologischen Proben nur mit einheitlichen Apparaten auszuführen. Als gutes Beispiel, wie man in dieser Richtung vorgehen soll, diene der Biegeapparat (Fig. 224). Das Probestück *A* wird in dem Schlitz *B* festgeschraubt und durch die Druckrolle *C*

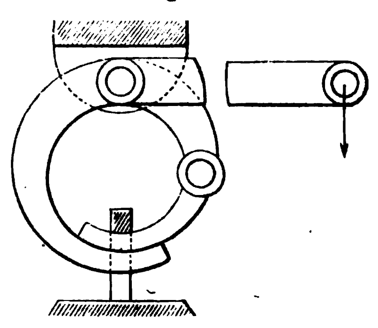
[1]) Beschrieben in den Annalen für Gew. u. Bauw. 1886, 1, S. 94.

gebogen, indem die Schraube D entweder von Hand unmittelbar oder durch Schneckenantrieb und Kurbel mittelbar gedreht wird. Der Zeiger E wird auf Null gestellt, wenn die Druckrolle das Probestück berührt; der Maassstab ist so getheilt, dass er die Umbiegungswinkel des Stückes in Graden angiebt.

4. Fall- oder Schlagwerke.

Die Fall- oder Schlagwerke sind im grossen und ganzen den Rammen und Fallhämmern nachgebildet. Da das von Kramer entworfene Schlagwerk von Bauschinger als Normalschlagwerk empfohlen worden ist, mögen einige Bemerkungen über dasselbe hier Platz finden. Es besteht im wesentlichen aus dem Fallgewicht (Bär genannt, 500 bis 600 kg, für einzelne Fälle 1000 kg), dem zum Aufziehen und Auflösen dienenden Theile, den Führungen des Fallgewichtes, welches aus 6 m Höhe herabfällt, jedoch mit Hülfe eines Maassstabes auf jede beliebige Höhe gezogen und daselbst ausgelöst werden kann, und schliesslich der Schabotte, auf welcher die Auflager- und Einspannstücke befestigt werden. Man wählt in der Regel als Schlagarbeit für jeden Schlag, d. h. wirksames Fallgewicht mal Fallhöhe, Vielfache von 500 mkg. Ein solches Schlagwerk ist besonders für Schienen, Axen und Radreifen für Eisenbahnzwecke bestimmt und besonders für Biegungsversuche vorgesehen. Um auch Zerreissversuche mit demselben ausführen zu können, bedarf es nur zweier Ergänzungsstücke, von denen das eine, auf der Schabotte befestigt, den oberen Einspannkopf hält, während das zweite, auf dem unteren Kopf des Stabes aufsitzend, den Schlag des Fallgewichtes aufnimmt. Das Fallgewicht wird durch Winden von Menschenkraft oder durch Maschinen aufgezogen. Die Auslösung geschieht durch eine in Fig. 225 abgebildete Vorrichtung, die besonders zweckmässig genannt werden muss und zuerst an einem russischen Normalschlagwerke angewendet wurde.


Fig. 225.



Auslösung.

B. Messapparate.

Theilmaschine und kleinere Instrumente.

Die bei den Prüfungen auszuführenden Messungen können in zwei Gruppen zerlegt werden. Die erste Gruppe enthält diejenigen Messungen, welche nicht während des eigentlichen Festigkeitsversuches, sondern vor oder nach demselben stattfinden; die zweite Gruppe enthält die während der Versuche auszuführenden Messungen. Beide können als einfache oder weniger scharfe Messungen und als Feinmessungen stattfinden. Alle weniger genauen Messungen, seien sie vor, während oder nach dem Versuch auszuführen, sind in der Regel Querschnittsmessungen und können mit Schublehre, Schraubenmikrometer oder Zirkel und Millimetermaassstab genau genug ausgeführt werden.

Für genauere Messungen benutzt man eine Theilmaschine, die mit Mikroskop und Fadenmikrometer versehen ist und meist aus dem Grunde bereits in den Versuchsanstalten vorhanden ist, weil die Versuchsstäbe mit Centimetertheilung versehen sein müssen, ehe sie geprüft werden. Die Handhabung ist äusserst einfach. Man stelle die eine Marke unter den Faden des Mikrometers und lese an der Supportschraube ab, dann bringe man die zweite Marke durch Drehen der Supportschraube unter denselben Faden und lese wieder an der Schraube ab; die Differenz der Ablesungen entspricht dann der gemessenen Länge. Für sehr kleine Längen, die im Mikroskop ganz übersehen werden können, genügt das Mikrometer desselben; in diesem Falle ist die gemessene Länge mit Rücksicht auf den Schraubenwerth des Mikrometers gleich der Differenz der beiden Ablesungen. Falls noch ein zweites Mikroskop angebracht war, ist die Supportschraube zur Messung unnöthig und nur zur Feineinstellung angenehm; man kann in diesem Falle einen Maassstab unter das zweite Mikroskop legen und alle Messungen auf diesen beziehen.

Für die Feinmessungen während des Versuches muss man besondere Instrumente haben, da sie an den Probestäben in der Maschine zur Anwendung kommen. Neben den Fühlhebeln, die für die feinsten Messungen noch nicht genau genug sind, nennen wir hier zuerst das

Tenometer von Jenny.

Dasselbe besteht aus zwei Mikroskopen, deren Stellungen veränderlich sind und von denen jedes über eine der Marken auf den Stab gestellt wird; die Verschiebungen der Marken unter den Mikroskopen wird

durch Mikrometer verfolgt. Hier hängt zum Theil die Genauigkeit der Messungen von der Genauigkeit des Einstellens, also vom Beobachter ab, weil bei jeder Belastung eine Einstellung auf die neue Lage der Marken stattfinden muss.

Ferner ist nennenswerth

Der Henning'sche Apparat.

Er besteht aus zwei Bügeln, die getrennt von einander auf den Stab geklemmt werden, jeder auf eine der Marken. Der eine enthält zu beiden Seiten des Stabes ein Mikrometer, der andere entsprechend liegende Kontaktflächen, so dass auf jeder Seite ein ganz für sich geschlossener elektrischer Kontakt mit Klingelsignal hergestellt wird, wenn die Mikrometer ausreichend weit vorgedreht werden. Die Benutzung geschieht in der Weise, dass man den Kontakt durch Vordrehen der beiderseitigen Mikrometerschrauben herstellt und beiderseitig abliest, dann den Stab belastet, wobei die Kontakte durch geringe Dehnung auf beiden Seiten sofort gelöst werden; spielt in der Maschine die neue Last ein, so dreht man wieder auf beiden Seiten vor, bis jeder der beiden Ströme geschlossen ist und seine Klingel ertönt. Der Unterschied der letzten Ablesungen von den jetzt erhaltenen entspricht dem Dehnungszuwachs. Dieser Apparat hat den kleinen Nachtheil, dass man es nicht bemerkt, wenn die Dehnung etwas zurückgeht.

Spiegelapparate.

Der Spiegelapparat von Bauschinger.

Die von Gauss zuerst im Spiegelgalvanometer angewendete Idee, eine sehr kleine Bewegung stark zu vergrössern, indem man sie als Drehung eines Spiegels beobachtet und die Verschiebung eines gespiegelten Gegenstandes verfolgt, die um so grösser ist, je weiter derselbe von der Spiegelfläche entfernt ist, hat Bauschinger in sinnreicher Weise zur Messung der sehr kleinen Längenänderungen an Eisenstäben unterhalb der Proportionalitätsgrenze benutzt. Der Apparat, dessen Vergrösserung sich beliebig steigern lässt, gestattet in der Einrichtung Bauschinger's noch Angaben von 0,0001 mm. Fig. 226 zeigt den Apparat im Schema. Der Stab A besitzt zwei Marken m_1 und m_2. An der vorderen Marke m_1 ist der Bügel C durch zwei Schneiden auf den Stab festgeklemmt, indem durch Anziehen einer Schraube die beiden Schneiden einander genähert werden. Dieser Bügel C trägt zwei Röllchen R aus Hartgummi, in vertikalen Drehaxen beweglich. Die Darstellung in Fig. 226 ist als Grundriss zu betrachten. An den Drehaxen der Rollen R sind

die Spiegel fest. Die Marke m_2 trägt nun zwei Federn D, welche sich in Schneiden auf den Stab dadurch aufdrücken, dass die überstehenden Enden durch eine Schraubzwinge E einander genähert werden, bis die anderen Enden sich fest von innen gegen die Hartgummiröllchen R angelegt haben. Wenn sich also die Marke m_2 bei der Dehnung des Stabes von m_1 entfernt, so müssen sich wegen der Reibung zwischen den Federn und den Röllchen die letzteren drehen, wodurch auch die Spiegel eine Drehung erleiden. Indem man durch die Fernrohre F_1 und F_2 in die Spiegel schaut und den Maassstab G beobachtet, lassen sich also die kleinen Dehnungen ausserordentlich vergrössert sehen. Liest man z. B. in dem einen Fall unter dem Fadenkreuz des Fernrohrs F_1 die Stelle n_2 auf dem Maassstab G ab und der Stab dehnt sich nachher, so dreht sich der Spiegel nach innen, d. h. links herum; hierbei wandert der Strahl vom Spiegel nach dem Maassstab hin von der Stelle n_2 auf das Fernrohr F_1 zu, und zwar um so viel, als der Stabdehnung entspricht. Hierbei ist die Theilung auf dem Maassstabe in Doppelmillimetern ausgeführt, weil der Strahl bekanntlich einen doppelt so grossen Winkel überstreicht, als der Spiegel sich gleichzeitig dreht. Die Spiegel bilden gewissermaassen Winkelhebel, an denen der eine Schenkel durch den Abstand a der Spiegeldrehaxe vom Maassstab, der andere vom Rollenhalbmesser r an R gebildet wird; danach wird eine Dehnung Δl einer Veränderung der Ablesung um

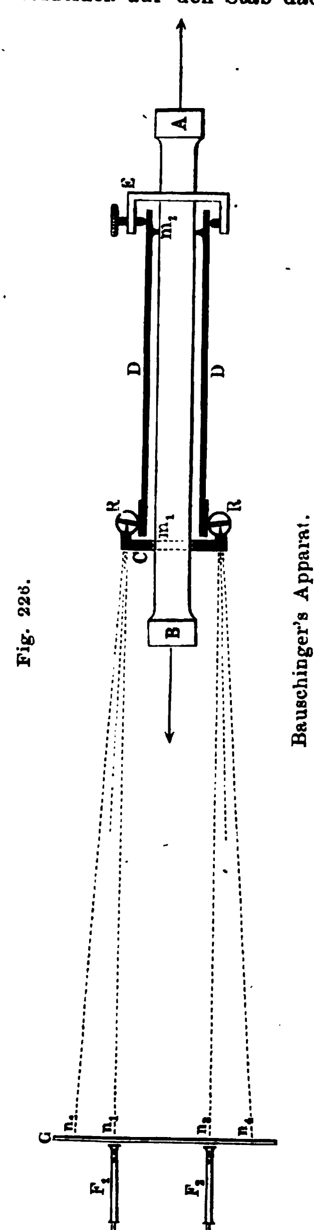


Fig. 226. Bauschinger's Apparat.

$$\Delta l \cdot \frac{a}{r}$$

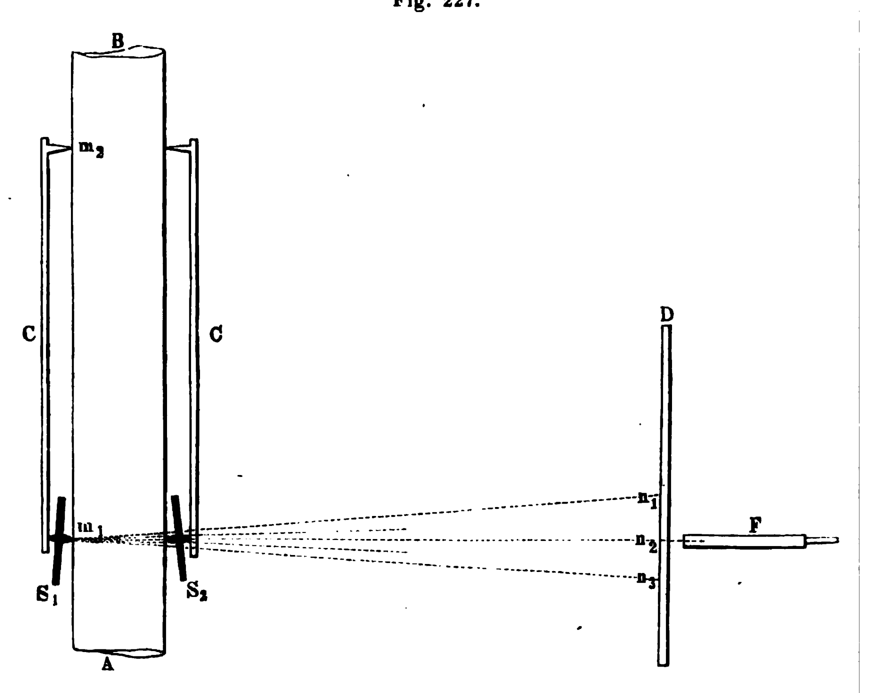
entsprechen. Bauschinger hat $\frac{a}{r} = 500$ gewählt.

Dieser Apparat ist ausserordentlich verbreitet und fast überall da in Benutzung, wo die Werder'sche Maschine gebraucht wird.

Spiegelapparat von Martens.

Der Spiegelapparat von Martens ist besonders für vertikale Maschinen, in denen der vorstehend beschriebene Apparat nicht ohne weiteres angewendet werden kann, bestimmt. Er ist bedeutend leichter

Fig. 227.



Marten's Spiegelapparat.

und hat sich bisher gut bewährt. Wir geben in Fig. 227 eine schematische Darstellung des Apparates. Der Stab AB trägt die Marken m_1 und m_2; an der Marke m_2 sind die beiden Federn C in Schneiden dadurch gegen den Stab gepresst, dass eine Schraubzwinge von aussen gegen dieselben drückt, und zwar in Punkten, die nahe der Marke m_2 liegen. Hierdurch suchen sich die Federn mit ihrem anderen Ende an den Stab zu drücken und halten deshalb je eine Doppelschneide fest, welche zwischen Feder und Stab geschoben wurde. Von den beiden sich gegenüberliegenden Schneiden liegt eine in der Marke des Stabes, die andere in einer Nut der Feder. In Fig. 227 ist eine Seitenansicht des

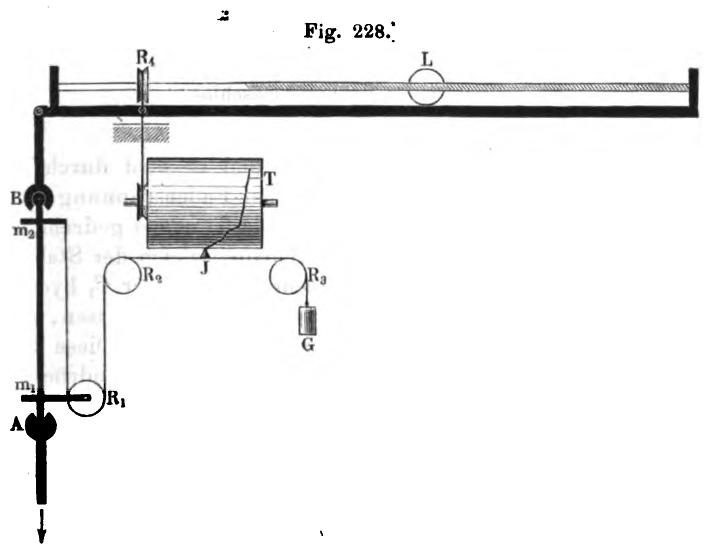
Ganzen gedacht. Die Doppelschneiden stehen in fester Verbindung mit je einem Spiegel S. Dehnt sich der Stab, so drehen sich die Schneiden mit den an ihnen festsitzenden Spiegeln S_1 und S_2, weil die Nuten die eine Schneide festhalten, während die andere die Verschiebung der Marke, in der sie liegen, mitmachen. Ebenso wie beim Bauschinger'schen Spiegelapparat werden die Drehungen der Spiegel durch Fernrohre F und Maassstäbe D an den Ablesungen n verfolgt. Die Uebersetzung, d. i. das Verhältniss des Schneidenabstandes eines Spiegels zum Abstand des zugehörigen Maassstabes von der betreffenden Federnut, beträgt 1 : 250.

Weitere Spiegelapparate auf anderen Grundsätzen sind konstruirt und benutzt worden von Böck und von Bauer; auch der Verfasser benutzt einen selbst konstruirten Spiegelapparat, der sich gut bewährt hat.

Selbst aufzeichnende Dehnungsmesser.

Der Apparat von Mohr und Federhaff ist in der Fig. 228 schematisch dargestellt. Die Marken des Stabes AB sind m_1 und m_2. Während der Stabkopf A durch den Antrieb nach unten gezogen wird und

Fig. 228.



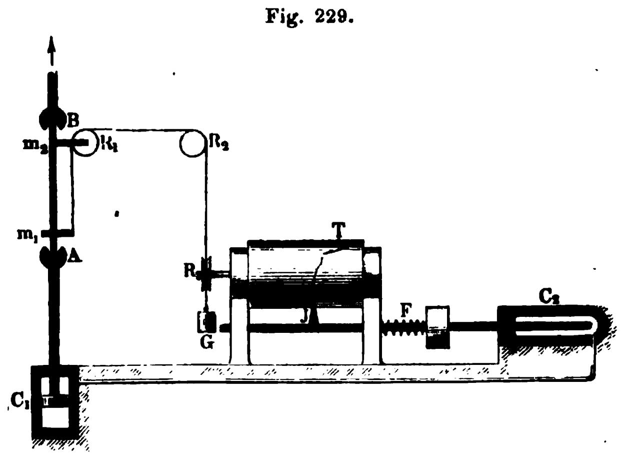
Mohr'scher Dehnungsmesser.

durch Verschiebung des Laufgewichtes L bei der Drehung der Supportschraube die entstandene Stabspannung gemessen wird, entfernt sich m_1 von m_2, wobei durch die Rollen R_1, R_2 und R_3 der Stift J an der Trommel um den Betrag der Stabdehnung parallel zur Trommelaxe ver-

schoben wird. Hierbei sorgt das Gewicht G dafür, dass der Faden immer gleich straff gespannt bleibt. Die aufgewendeten Stabkräfte entsprechen der Verschiebung von L, also der Drehung des Röllchens R_4 und hiermit der Drehung der Trommel um ihre Axe.

Nennenswerth ist der Apparat von Wickstead, schematisch dargestellt in Fig. 229. Der Stab AB wird belastet, indem der Kopf B durch den Antrieb der Maschine nach oben gezogen wird; hier-

Fig. 229.



Wickstead's Dehnungsmaschine.

durch entfernt sich die Marke m_2 von m_1 und es wird durch Drehung der Rollen R_1, R_2 und R_3 bei stets gleicher Fadenspannung durch das Gewicht G die mit R_3 an einer Axe sitzende Trommel gedreht, so dass die durch den Stift J aufgezeichnete Bogenlänge gleich der Stabdehnung ist. Der Widerstand des Stabes AB erzeugt im Cylinder C_1 hydraulische Pressungen, welche auch im Cylinder C_2 herrschen müssen, da beide durch ein Rohr in Verbindung mit einander stehen. Diese Pressung wird von der Feder F durch entsprechende Zusammendrückung im Gleichgewicht gehalten und da J in fester Verbindung mit der Kolbenstange des Cylinders C_2 steht, so sind die Verschiebungen des Stiftes J den Zusammendrückungen der Feder F, d. h. den Stabspannungen proportional.

DRITTER ABSCHNITT.

METHODEN DER PRÜFUNG.

Allgemeines.

Man kann die Methoden der physikalischen Prüfung des Eisens in zwei Gruppen zerlegen. Die eine Gruppe enthält alle zur Bestimmung der technischen Eigenschaften gebräuchlichen Arten, während die andere die technologischen Untersuchungsarten enthält, also alle Prüfungen auf Eigenschaften, die bei der Bearbeitung von Bedeutung sind, auf Schmiedbarkeit, Schweissbarkeit u. a. Man wird die Härtebestimmungen in der zweiten Gruppe vorfinden, obwohl nach den Entwickelungen im ersten Abschnitt die Härte zu den Grundeigenschaften gezählt werden und eine zahlenmässige Angabe derselben stattfinden muss und auch kann. Dies erklärt sich nur daraus, dass man bisher keine klare und unzweideutige Erklärung der Härteeigenschaft besass, deshalb auf minder genaue Versuche angewiesen war.

Die Methoden beider Gruppen wechseln zwar je nach der Art, Form, Herstellung und Bestimmung des Probestückes — nicht jedes kann jedem dienen —, aber man ist weit davon entfernt, etwa dem Gutdünken und der Willkür die Wahl der Methode anheim zu stellen, vielmehr darf man als allgemeinen Grundsatz aussprechen, dass die Materialien immer durch solche Versuche erprobt werden, die der Herstellung und der Bestimmung entsprechen. Zum Beispiel wird man das Material eines Winkeleisens der Loch-, Schweiss- und Schmiedprobe, nicht aber etwa einer Drehungsprobe, einen Draht jedoch neben anderen Proben sehr wohl der letzteren unterwerfen, weil derselbe auf Verwindung im Betriebe beansprucht werden kann. Wir werden die Methoden einzeln beschreiben. In dem später folgenden Abschnitt über die Lieferungsbedingungen findet sich zur Ergänzung eine Anordnung nach Materialien, bei denen die zusammengehörigen Proben vereinigt sind.

Vorprüfungen.

Vor allem hat man eine Prüfung durch Besichtigung der Oberfläche und der ganzen Form vorzunehmen. Ein gutes Material zeigt keine Buckel, Risse, Unreinigkeiten oder unganzen Stellen an der Ober-

fläche, besitzt auch die richtigen Abmessungen und Gewichtsverhältnisse. Bei Schweisseisen achte man besonders auf grössere Mengen eingewalzter Schlacken und auf offene Schweissnähte, die nicht vorkommen sollen. Man unterscheide die Gruppe der Schönheitsfehler von den eigentlichen Materialfehlern, und verstehe unter ersteren solche Fehler, die die Zuverlässigkeit und Tragfähigkeit nicht beeinträchtigen. Bei nachsichtiger Uebernahme lege man auf Schönheitsfehler kein allzu grosses Gewicht und weise nur solche Stücke zurück, die mit Fehlern der gefährlichen Gruppe behaftet sind. Ob unganze Stellen im Inneren vorhanden sind, kann man meist durch Anklopfen mit dem Hammer beurtheilen, da ein klarer Ton auf tadellose Beschaffenheit deutet, während ein geringes dem Tone beigemischtes Klirren die Gefahr anzeigt. Für Flusseisen gilt im allgemeinen das gleiche wie für Schweisseisen, nur wird hier wegen der abweichenden Herstellungsart der oben genannte Mangel der Schlackeneinmengung gegenstandslos. Bei Gusseisen gilt es auf gute Ausfüllung der Gussform zu prüfen. Die Oberfläche darf keine blasigen Hohlräume oder Poren zeigen; die Kanten seien scharf und die Gussnähte fein. Ein gegen die Kante ausgeführter Hammerschlag darf kein Stück absprengen, sondern muss die Kante etwas breit drücken; man ist dann sicher, dass keine zu grosse Sprödigkeit des Gusses vorhanden ist. Man versucht schliesslich bei allen drei Materialgattungen durch Trennung eines Stückes in zwei Theile einen Blick in das Innere desselben zu thun und nimmt an, dass das Material um so besser ist, je gleichmässiger das Gefüge sich dem unbewaffneten Auge zeigt. Nach neueren Versuchen weiss man, dass es sehr auf die Art und Weise ankommt, auf welche man die Trennung herbeiführt, dass man unter bestimmten Umständen bei gleichem Eisen sowohl sehniges als auch körniges Aussehen der Bruchfläche erzielen kann. Da man jedoch schon eine gewisse Erfahrung darüber besitzt, wie eine auf bestimmte Weise hergestellte Bruchfläche in der Regel aussah, wenn das Material sich später bewährte, so kann trotz des genannten Einflusses eine näherungsweise Beurtheilung der Materialgüte stattfinden, indem man das betreffende Probestück ringsum mit dem Meissel oder der Feile einkerbt und durch einen kurzen kräftigen Schlag den Bruch an der Einkerbungsstelle herbeiführt. Man bezeichnet diese Probe als Gefügeprobe. Durch die Schnelligkeit des Brechens wird verhindert, dass das Material vor Eintritt der Trennung an jener Stelle zum „Fliessen“ kommt und daher Gelegenheit hat, eine mit dieser Umformung im Inneren etwa verbundene Gefügeänderung einzugehen. Die Trennungsfläche eines zerrissenen Stabes zeigt dagegen immer ein Gefüge, welches durch die vorausgegangene Formänderung eine mehr oder weniger geringe Aenderung erlitten hat. Ueber diese Gefügeänderungen stellte der Verfasser zahlreiche Versuche [1]) besonders mit Schweisseisen an, und zwar wurde

[1]) In der Versuchsanst. d. k. k. technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

immer die Gefügeprobe im Anlieferungszustande, dann die Zerreissprobe und schliesslich eine zweite Gefügeprobe nahe der Zerreissbruchstelle ausgeführt. Das körnige Gefüge nach der ersten Probe war stets weniger fein, als das nach der zweiten Gefügeprobe; also hatte die Formänderung beim Zerreissversuch, die etwa mit einer das Material bekanntlich verbessernden Bearbeitung verglichen werden kann, das Gefüge feiner gemacht. Die Stelle, an welcher der Stab zerrissen war, zeigte sich sehnig, mit Ausnahme jener grobkörnigen Stellen, die als „verbrannt“ bezeichnet und die durch Fliessen nicht verfeinert werden. Eine dritte Gefügeprobe nach Kalthämmerung zeigte fast dasselbe Materialaussehen, wie nach der angegebenen zweiten Gefügeprobe, und eine vierte nach Hämmerung in Rothglut fast dasselbe wie nach der ersten.

Festigkeitsversuche zur Ermittelung der technischen Eigenschaften.

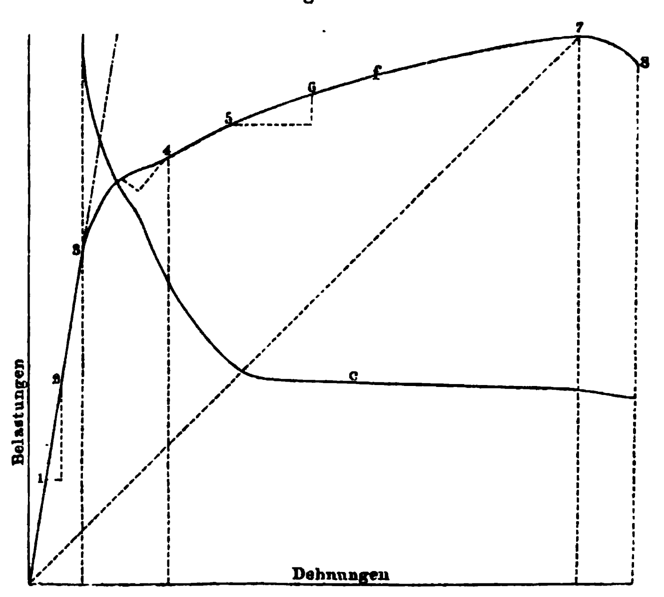
a) Zerreissversuche.

Die Methode, durch Zerreissversuche die technischen Eigenschaften zu bestimmen, ist weitaus die verbreitetste, deshalb auch die am meisten erforschte. Es soll in diesem Kapitel weder über die Form der angewendeten Maschine und deren Einspannungsvorrichtungen, noch über die Messapparate eine Voraussetzung gemacht werden, vielmehr soll nur vorausgesetzt werden, dass eine stossfreie, hinreichend genau bestimmbare Steigerung der Belastung vorgenommen wird. Man beobachte alsdann folgendes:

Die Dehnung, d. h. die Aenderung des Abstandes zweier auf dem Probestab angebrachten Marken (fein eingerissene Querstriche sind dem Einschlagen von Kernpunkten vorzuziehen), in der Regel zwischen 100 und 200 mm von einander entfernt, ist anfangs ausserordentlich gering und beginnt bei einer bestimmten Belastungsstufe ziemlich plötzlich viel grösser zu werden, zwischen 30- und 100 mal so gross (je nach der Beschaffenheit des Materials) als für den gleichen Belastungszuwachs unmittelbar vorher. In dem Dehnungsbilde (Fig. 230 a. f. S.) entspricht der Punkt 4 auf der Linie f diesem Zustand. Die verhältnissmässig geringen Dehnungen bis zu der Krümmung kurz vor dem Punkte 4 müssen, wenn überhaupt, mit einem Feinmessapparat der vorbeschriebenen Art ermittelt werden; von da ab ist jene Genauigkeit der Messung ohne Zweck und zwar aus folgendem Grunde: Die Belastungen vor Erreichung der Krümmungsstelle, z. B. in Punkt 1 und 2, wurden nach Eintritt der geringen Dehnungen, welche den betreffenden Belastungen entsprachen, immer wirklich im Gleichgewicht gehalten, d. h. die von den äusseren

Kräften erzeugten inneren Spannungen waren stets kleiner als die elementaren Festigkeiten, nämlich die gegen Abtrennung (Kohäsion) und die gegen Abschiebung. Nach der Krümmungsstelle, z. B. in Punkt 5 und 6, ist ein sofort eintretendes Gleichgewicht nicht mehr möglich; die um eine Stufe vergrösserte Belastung dehnt den Stab ziemlich lange; zwar erreicht man, wenn man sich die Zeit nimmt, einen Gleichgewichtszustand, doch dauert dies Tage und Wochen, ja sogar Jahre, wie die Vicat'schen Dauerversuche gezeigt haben; aber unsere Untersuchungsmethoden schliessen die Berücksichtigung dieser Eigenthümlichkeit des

Fig. 230.



Eisens (wie auch anderer Metalle) aus; wir sind also darauf angewiesen, die Versuche in kurzer Zeit auszuführen, und so kommt es, dass man bei sehr genauen Untersuchungen ein gewisses Zeitmaass festsetzt (etwa zwei Minuten), um jene Gleichgewichtsgrenze zu fixiren. Danach lässt man jede Belastungsstufe zwei Minuten lang voll wirken, so dass man mit der Maschine die Belastung aufbringt und von da zwei Minuten wartet. Aendert sich die Dehnung, welche am Beginn der zwei Minuten festgestellt wurde, während dieser Zeit um einen sichtbaren und angenommenen Betrag (vielleicht der Genauigkeit der Spiegelapparate entsprechend um 0,0004 mm), so ist die Störung des inneren Gleichgewichtes angezeigt, das Material beginnt zu fliessen oder sich zu strecken. Da man die Belastung nicht allzu schnell aufbringen kann, so ist es unvermeidlich, dass die ersten Gleichgewichtsstörungen in Form bleibender Verlängerungen schon während der Aufbringung der Belastung entstehen, so dass die beim

Einspielen der Last ermittelte Dehnung sich unverändert während der zwei Minuten zeigt, obwohl man bereits Streckungen herbeigeführt hat. Daher kommt es, dass die Belastung, bis zu welcher die Dehnungen den Belastungen proportional sind, d. h. die Proportionalitätsgrenze (Punkt 3 in Fig. 230), noch mit einigen Belastungsstufen überschritten werden kann, ohne dass eine dem oben angedeuteten angenommenen Betrage entsprechende Nachdehnung während zwei Minuten eintritt. Hieraus geht hervor, dass an der Proportionalitätsgrenze die bleibenden Formänderungen beginnen müssen, dass also immer das Gleichgewicht an derselben gestört wird; man sollte deshalb besser den deutschen Ausdruck Gleichgewichtsgrenze für Proportionalitätsgrenze setzen. Nach dem, was in der allgemeinen Einleitung über die Elastizität gesagt wurde, hat man die Fähigkeit der Materialien darunter zu verstehen, vermöge deren eine Formänderung nach Entfernung der formändernden Kräfte theilweise wieder verschwinden kann. Je mehr die Formänderung verschwindet, desto elastischer ist das Material. Vollkommen elastisch ist aber kein Material, wenn auch die bleibenden Formänderungen bis zu einer gewissen Grenze sich der Beobachtung entziehen. Man bezeichnet deshalb die Elastizitätsgrenze als Grenze bleibender Formänderungen dadurch, dass man eine bestimmte sehr kleine Formänderung als zulässige Grenze setzt. Würde man diese Grenze der Genauigkeit eines Spiegelapparates entsprechend etwa 0,0004 mm setzen, so ergeben die Versuche für Eisen wohl ausnahmslos einen Werth als Elastizitätsgrenze, der für den Techniker kaum eine Bedeutung haben würde. Man ist daher vielfach ganz davon zurückgekommen, jene Elastizitätsgrenze zu ermitteln.

Die aufsteigende Dehnungslinie ist bis zur Gleichgewichts- oder Porportionalitätsgrenze gerade; da aber während des Aufbringens der Belastung Zeit verstreicht, so ergiebt sich ein Zwischenraum zwischen der Proportionalitätsgrenze und dem sichtbaren Beginn einer Streckung während zwei Minuten; dabei müssen die Dehnungen für gleichen Belastungszuwachs in diesem Zwischenraum grösser als unterhalb der Proportionalitätsgrenze sein. Hierdurch erleidet die Dehnungslinie eine leichte Krümmung, bis die Streckgrenze als sichtbarer Beginn einer Streckung während zwei Minuten erreicht wird. Zwar ändern sich die Dehnungsablesungen bei den nächstfolgenden Belastungsstufen merklich während des Einspielens, d. h. also des vollen Wirkens der Belastungen, man kann aber trotzdem die Feinmessapparate noch eine Zeit lang benutzen, wenn man die Genauigkeit der Angabe der Dehnung in dem Maasse geringer wählt, dass die geringen Streckungen während der ersten zwei Minuten innerhalb dieser Grenzen liegen.

In diesem Zustande muss man das Verhalten der Spiegelapparate gut beobachten, um es nicht falsch zu deuten. Das Fliessen beginnt in der Regel am Stabkopf, d. h. ausserhalb der Marken, auf denen der Feinmessapparat festsitzt, und breitet sich dann, von da aus fortschreitend,

über den ganzen Stab aus. So lange das Fliessen ausserhalb der Messlänge vor sich geht, und zwar nicht ganz gleichmässig über den Stabquerschnitt vertheilt, sogar meistens auf einer Stabseite vorauseilend, so dass die Fortschreitungsgrenze schräg zur Stabaxe vorgeht, so lange sind die Ablesungen im linken und rechten Spiegel mannigfaltig schwankend; zum Theil bewegt sich der Stab im Ganzen, zum Theil dehnt er sich wieder auf beiden Seiten verschieden, zum Theil wird er zwischen den Marken etwas entlastet, weil für die Formänderungen des Fliessens, jetzt noch ausserhalb der Marken, ein Theil der ganzen Belastung aufgewendet wird und daher als Belastung innerhalb der Messlänge, wie des noch nicht fliessenden Stabtheiles überhaupt, verloren geht. Es ist hier nicht der Ort, diese verwickelten Vorgänge näher zu erörtern, es genügt, auf dieselben aufmerksam gemacht zu haben. Man spricht ausser von der Proportionalitätsgrenze und der Streckgrenze bisweilen noch von einer „Fliessgrenze", d. h. derjenigen Belastung, unter welcher der Stabtheil zwischen den Marken sehr schnell zu strecken beginnt, so dass von einer Spiegelablesung nicht mehr die Rede sein kann. Diese Grenze ist praktisch bedeutungslos, ganz abgesehen davon, dass der Ausdruck zu Missverständnissen Veranlassung werden kann, insofern wir als Fliessgrenze bereits in der allgemeinen Einleitung ohne schärfere Bestimmung den Zustand bezeichnet haben, in welchem die bleibenden Formänderungen eingeleitet werden. Dass wir zwei Grenzen in diesem allgemeinen Zustand, nämlich die Proportionalitäts- und Streckgrenze getrennt beobachten, liegt nur an der Methode, im Grunde genommen giebt es nur eine einzige Grenze, und es ist gleichgültig, ob wir sie Proportionalitätsgrenze, Streckgrenze, Fliessgrenze oder Gleichgewichtsgrenze nennen.

Selbstaufzeichnende Dehnungsmesser zeigen auf dieser Grenze oft eine Stufe, die man früher den Apparaten zuschrieb. Diese Stufe, welche bisweilen sogar eine Verminderung der Spannung zwischen den Marken anzeigt, entspricht dem Vorgang, bei welchem das Fliessen über den ganzen Stab sich verbreitet; dass hierbei die Spannung abnehmen kann, obwohl die ganze Belastung in der Schwebe gehalten wird, haben wir oben bereits erwähnt.

Der weitere Verlauf der Dehnungslinie f bildet eine stetige Krümmung, bis die Belastung einen grössten Werth erreicht. In diesem Augenblick (Fig. 230, Punkt 7) bildet sich gewöhnlich eine Verengung oder Einschnürung (Kontraktion), d. h. die Dehnung, die bis dahin, von kleinen Ungleichmässigkeiten abgesehen, fast gleichförmig über die ganze Stablänge vertheilt war, beginnt nunmehr, sich auf die dehnungsfähigste Stelle des Stabes zu beschränken, bis der Bruch an der engsten Stelle stattfindet. Hierbei nimmt der Widerstand des ganzen Stabes entsprechend der Verkleinerung des Querschnittes ab. Man bestimmt in der Regel den im Bruchaugenblick geleisteten Widerstand nicht besonders, wenn man ihn nicht durch selbstzeichnende Dehnungsmesser ohnedies mit

erhält. Indem man die beiden Bruchenden sorgfältig an einander schiebt und dann den Abstand der Marken, zwischen denen der Bruch im allgemeinen liegen wird und soll, nochmals ermittelt, gewinnt man die Unterlage zur Bestimmung der Bruchdehnung und Dehnbarkeit überhaupt.

Da die Dehnung durch den Eintritt einer Einschnürung, die sehr verschieden lang ausfallen kann, sich ungleichmässig über die Stablänge vertheilt, so ist einleuchtend, dass eine nur zwischen zwei Marken gemessene Bruchdehnung um so geringer ist, je näher die Bruchstelle einer der zwei Marken liegt. Man bestimmt deshalb nach einer zweiten Methode die Bruchdehnung so, als läge die Bruchstelle in der Mitte der gemessenen Länge. Dies ist nur dadurch ausführbar, dass man den Probestab vor dem Versuch mit einer genauen Theilung, am besten mit Strichabständen von 1 cm, auf der ganzen Länge bis nahe an die Köpfe versieht und unter der Voraussetzung, dass die Längenänderungen zu beiden Seiten des Bruches gleichen Verlauf haben, von der Bruchstelle aus nach der Stabmitte hin die Länge von fünf bezw. zehn ursprünglichen Centimetern ermittelt. Die Einschnürung ist meist schwer genau zu ermitteln, weil die Bruchstellen unregelmässig gestaltet sind und eine gute Ausmessung oft unmöglich wird.

Bei der einfachen Zerreissprobe wendet man keinen Feinmessapparat an und ermittelt nur die Fliessgrenze und Bruchgrenze, ausgedrückt in Kilogrammen für die Einheit (1 qmm) des ursprünglichen Querschnittes, ferner die Bruchdehnung, gemessen an einer Messlänge von 150 mm, und den Bruchquerschnitt, dessen Unterschied gegen den ursprünglichen Querschnitt man in Procenten des letzteren angiebt.

Bei der ausführlichen Zerreissprobe tritt noch die Bestimmung der Dehnung, welche durch eine Belastung unterhalb der Proportionalitätsgrenze herberbeigeführt wird, und damit also des Elastizitätsmoduls ε ein; es ist

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\lambda},$$

worin σ die specifische Spannung und λ die specifische Dehnung ist. Ferner tritt die Bestimmung der Streckgrenze und der Dehnung auf eine Länge von 50 und 100 mm nach beiden Seiten der Bruchstelle hinzu. Bisweilen ermittelt man auch noch den Flächeninhalt zwischen der Dehnungslinie, der Bruchordinate und der Dehnungsaxe im Schaubild (Fig. 230, S. 534). Dieser Flächeninhalt stellt die zur Formänderung bis zum Bruch aufgewendete Arbeit dar und ist näherungsweise bei manchen Eisensorten gleich dem Product aus der Bruchdehnung mit der grössten vorgekommenen Belastung. Indem man dieses Product auf die Gewichts- oder auf die Volumeneinheit des Stabes bezieht, ergiebt sich ein als Zähigkeitsmaass von verschiedenen Seiten vorgeschlagener Werth.

Zusammenhang der Beobachtungswerthe mit den technischen Eigenschaften. — Festigkeit.

Die Festigkeit gegen Zerreissung oder die Zugfestigkeit wird nach Hartig's Erläuterung durch die grösste vorgekommene Ordinate der Dehnungslinie, bezogen auf die Einheit des ursprünglichen Querschnittes, gemessen. Gegen diese meistentheils angewendete Methode lässt sich einwenden, dass der ermittelte Zahlenwerth für die Zugfestigkeit von der Dehnbarkeit des Materials wesentlich beeinflusst ist, insofern sehr dehnbares Material eine bedeutende Querschnittsabnahme erleidet und dadurch die grösste Belastung nicht so hoch kommen wird. Dieser Einfluss entsteht deshalb, weil man die Bruchlast auf den ursprünglichen Querschnitt bezieht. Würde man die Dehnung bei der Bestimmung der Festigkeitszahl ausschliessen, um gleichzeitig durch das Fliessen entstehende Veränderungen des ursprünglichen Materials zu verhindern, so würde man den vom Material geleisteten Zusammenhalt in der Querschnittseinheit an der Bruchstelle unverändert und unbeeinflusst erhalten; man müsste den Stab scharf einklinken, so dass nur auf einer ganz kurzen Strecke bleibende Dehnungen eintreten könnten, und im übrigen den Versuch so schnell als thunlich ausführen. Der Widerstand gegen Zerreissen ist für einen Quadratmillimeter der ursprünglichen Querschnittsfläche geringer, als für einen solchen der wirklichen Bruchfläche, weil sich das Material beim Fliessen derart umordnet, dass es grösseren Widerstand leisten kann. Es darf deshalb nicht Wunder nehmen, wenn die Festigkeit eines wiederholt zerrissenen Stabes jedesmal etwas grösser war, denn man zerriss jedesmal an einer anderen Stelle, an welcher die Dehnbarkeit noch nicht erschöpft war, also durch neues Fliessen noch eine geringe Steigerung eintreten konnte. Jedoch ist hier nicht zu vergessen, dass alles dies nur gilt, wenn es sich um die Untersuchung des Materials als solches handelt. Wenn nach der Festigkeit oder Tragfähigkeit eines ganzen Stabes als solchen gefragt ist, so werden diese feinen Unterscheidungen hinfällig und man hat dann die Gesammtkraft beim Bruch auf den ursprünglichen Querschnitt zu beziehen. Hieraus geht hervor, dass bei der Materialuntersuchung für die Ermittelung der Festigkeit eigentlich ein besonderer Versuch angestellt werden müsste. Obwohl man wegen der Umständlichkeit dies der Regel nach nicht thut, so sollte hier wenigstens nicht unterlassen werden, auf diese Gesichtspunkte aufmerksam zu machen, bei deren Beachtung ein Auftreten von Widersprüchen gegen die Biegungsfestigkeiten ausgeschlossen bleibt. Wir sind vielmehr imstande, aus Zerreissversuchen die Zugfestigkeit hinreichend zuverlässig zu bestimmen.

Bildsamkeit.

Ueber die Eigenschaft der **Bildsamkeit** wurde bereits in der allgemeinen Einleitung gesagt, dass dieselbe beim Zerreissversuch durch die **Dehnbarkeit** zum Ausdruck kommt. Damit ist eigentlich alles nöthige gesagt, man hat nur eine der oben genannten mehr oder weniger genauen Methoden zu wählen. In der Beziehung sind die Ansichten noch getheilt, ob **Dehnung** oder **Einschnürung** das bessere Kennzeichen sei. Wenn innerhalb einer Messlänge von 100 mm eines Stabes vom Querschnitt F durch Dehnung der Bruch mit einer Einschnürung bis auf den Bruchquerschnitt F_2 eintritt, während ausserhalb der Einschnürungslänge sich eine Verkleinerung des ursprünglichen Querschnittes F zu F_1 bildete, so beträgt die Einschnürung a, in Procenten des ursprünglichen Querschnittes ausgedrückt:

$$a = \frac{100\,(F - F_2)}{F}.$$

Unter der aller Wahrscheinlichkeit nach zutreffenden Voraussetzung, dass beim Fliessen mit seinen inneren Umlagerungen keine Dichtigkeitsänderungen stattfinden, dass also das ursprüngliche Volumen V des zwischen den zwei Marken liegenden Stabtheiles unverändert $= F \,.\, 100$ bleibt, kann man eine Beziehung zwischen der Dehnung in Procenten und der hierdurch entstehenden Verkleinerung des Querschnittes aufstellen. Die Länge, für welche diese Beziehung gilt, ist gleichgültig, sie kommt in der Gleichung nicht vor; dagegen ist nothwendig, dass der Querschnitt auf derselben überall gleich gross ist. Für eine beliebig kurze Strecke, auf der diese Voraussetzung gleichen Querschnittes sicher erfüllt ist, gilt also die Gleichung:

Volumen **vor** der Dehnung = Volumen **nach** der Dehnung, d. h.

$$F \,.\, l = F_2 \,.\, (l + \Delta l)$$

oder

$$F_2 = \frac{F}{1 + \frac{\Delta l}{l}},$$

worin $\frac{\Delta l}{l}$ die Dehnung der Längeneinheit ist. Bezeichnet man mit b die Dehnung in Procenten, so ist

$$b = \frac{100 \,.\, \Delta l}{l}$$

oder

$$F_2 = \frac{100\,F}{100 + b}.$$

Durch Längenmessung lassen sich die Dehnungen nur dann bestimmen, wenn genügende Längen zur Verfügung stehen, dies ist an der Einschnürung nicht der Fall, so dass man zur Ermittelung der im Vergleich zur ganzen übrigen Stablänge bedeutend grösseren Dehnung an dieser Stelle F_2 misst, und da F gleichfalls bekannt, so erhält man

$$b = \frac{100\,(F - F_2)}{F_2}$$

durch Rechnung. Misst man nun, wie jetzt an der Einschnürungsstelle geschah, die Querschnitte F_2 und F_1 an mehreren Stellen und ermittelt die zugehörigen Dehnungen b, so lässt sich für die Messlänge eine mittlere Dehnung in Procenten bestimmen. Diese letztere ist von Gollner als Zähigkeitsmaass vorgeschlagen worden. Da man unter der Zähigkeit nichts anderes als die Bildsamkeit verstehen kann und nach dem obigen für die letztere die Dehnungen das richtige Maass liefern, so kann man dieser Methode beipflichten, wenn eine stets gleiche Berücksichtigung der Lage der Bruchstelle stattfindet. Da aber die Querschnittsmessungen durchaus nicht genauer ausgeführt werden können, als die unmittelbaren Messungen der Strichabstände zur Bestimmung der mittleren Dehnung auf 50 und 100 mm nach beiden Seiten der Bruchstelle, so darf man diese letztere Methode der Dehnungsmessungen beibehalten; nur muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass man zwar diese Art der Messung schon länger ausführte, dass man sie aber bisher nicht als Ausgangspunkt zur Beurtheilung der Zähigkeit ansah.

Nach Wöhler's Vorschlag ist die Bildsamkeit durch die Einschnürung, oder sagen wir, was dasselbe bedeutet, durch die Dehnung an der Bruchstelle zu messen. Dieser Methode liegt der richtige Gedanke zu Grunde, dass nur an der Bruchstelle die Umformungen so weit gelangten, um die Bildsamkeit ganz zu erschöpfen. Eine Einschnürung bildet sich nur deshalb, weil keine vollständige Gleichmässigkeit im Material sein kann, so dass nicht an allen Stellen die Umformungen gleich lebhaft vor sich gehen. An der Stelle der lebhaftesten Formänderung wird auch schliesslich die Einschnürung mit der Bruchstelle entstehen. Hierzu genügt ein nur geringer Unterschied der einzelnen Stellen, und deshalb könnte man schon die an der dehnungsfähigsten Stelle zum Ausdruck gekommene Bildsamkeit zur Beurtheilung derjenigen des ganzen Stückes benutzen, wenn nicht noch andere Factoren von Einfluss wären, die keine besondere Gesetzmässigkeit zeigen. Die Länge der Einschnürung in der Axenrichtung ist hier zu nennen; die Erfahrungen haben bis jetzt gezeigt, dass die Einschnürung ziemlich unregelmässig auftritt. Man ist daher genöthigt, von dieser dem Gedanken nach richtigsten Methode so lange abzusehen, bis jene Factoren, von denen die Bildung der Einschnürungen so wesentlich beeinflusst wird, ohne dass dies von uns bemessen werden kann, genügend studirt sind. Die Frage, ob „Dehnung oder Einschnürung“, kann man nun, nach den hier gegebenen Erörte-

rungen, durch das eine Wort: „beide“! beantworten; die Einschnürung giebt das freilich noch in unbekannter Weise beeinflusste Maass der Bildsamkeit an der Bruchstelle; das von örtlichen Einflüssen und besonderen Formen der Probestäbe am wenigsten berührte Maass giebt die Dehnung von 50 oder 100 mm nach beiden Seiten der Bruchstelle.

Härte.

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Härte sollen zwar erst bei den technologischen Versuchen genannt werden, jedoch muss schon hier diejenige Methode angegeben werden, welche lehrt, wie man aus Festigkeitsversuchen eine Angabe der Härtezahlen gewinnt. Wir sagten bereits oben, dass derjenige Körper als der härtere zu bezeichnen ist, welcher zur Erreichung einer Formänderung der grösseren Kraft bedarf. Das Eindringen eines Körpers in einen anderen beruht nur darauf, dass das Material, dessen Härte an dem Widerstand geprüft werden soll, welcher dem Eindringen sich entgegenstellt, an der Berührungsstelle zurückweicht und sich auf die Seite drängen lässt; diese Bewegung ist ein Fliessen des Materials und je schwerer, d. h. unter je grösseren Kraftanstrengungen diese Fliessvorgänge eingeleitet werden, desto härter ist das Material. Wir glauben daher, dass ein richtiges Maass für die Härte in dem specifischen Widerstand beim Fliessbeginn, d. i. in der Fliessgrenze, zu suchen ist. Da der Beginn des Eindringens eines Körpers in eine harte Unterlage aber nicht nur davon abhängt, bei welcher Kraft das Fliessen beginnt, sondern auch von der Form des eindringenden Körpers beeinflusst wird, weil dieselbe den Vorgang beherrscht, nach welchem die Druckkraft auf die Unterlage übertragen wird, so müssen alle Methoden, die eine Härtebestimmung durch Eindrücken eines Normalkörpers vornehmen, mit demselben Mangel behaftet sein, nämlich bei Anwendung des gleichen Normalkörpers doch nur relative oder Vergleichszahlen zu ergeben; dabei ist es unvermeidlich, dass die Anwendung verschiedener Normalkörper auch verschiedene Verhältnisswerthe der Härtezahlen unter einander ergeben müssen, und zwar, weil man die eingetretenen Formänderungen oder Eindrücke vergleicht. Wir kommen hierauf weiter unten noch einmal zurück und beschränken uns jetzt nur darauf, eine Methode angegeben zu haben, die, von jenen fehlerbringenden Einflüssen frei, einen nicht bloss relativen Zahlenwerth für die Härte liefert.

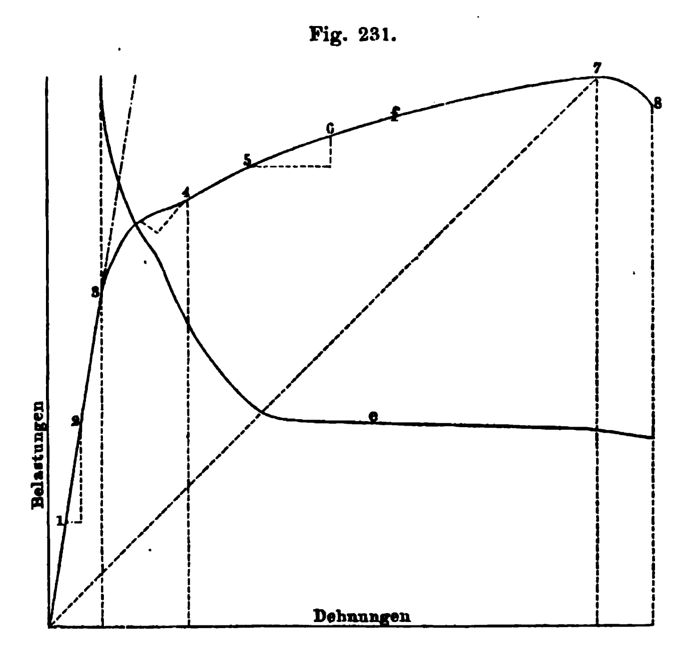
Von Kick ist unabhängig ein ähnlicher Gedankengang eingeschlagen worden, um ein Maass für die Härte zu gewinnen. Kick stellt die Scherfestigkeit, das Ergebniss von Scherversuchen, als Maass auf. Dies entspricht nicht der vorhergegangenen Erklärung von Härte, da mit Sicherheit anzunehmen ist, dass die Einheitsspannung im Augenblicke der Abtrennung bei einem Scherversuche grösser ist, als diejenige, bei

welcher Verschiebungen erst beginnen. Man sollte aber unter Härte nicht den unbestimmten Begriff des Widerstandes gegen das Eindringen eines gleichviel wie geformten und wie festen Körpers in einen anderen verstehen, sondern überhaupt den Widerstand beim Beginn bleibender Formänderungen, so dass man genau genommen, ebenso wie von einer Elastizität oder Festigkeit bei Zug, Druck u. s. w., auch eine Härte gegen Zug, gegen Druck, gegen Biegung u. s. w. unterscheiden müsste.

Elastizität.

Die Bestimmung der Elastizität schliesst an den in der allgemeinen Einleitung gegebenen Satz an: Ein Material ist um so elastischer,

Fig. 231.



je mehr von der ganzen Formänderung im Vergleich zur bleibenden wieder verschwindet. Danach bedarf es nur der Ermittelung des Verhältnisses:

$$\frac{\text{Elastische Formänderung}}{\text{Bleibende Formänderung}}$$

Hiernach leuchtet aber ein, dass diese Elastizitätszahl je nach der Grösse der vorgenommenen Gesammtdehnung eine andere sein wird und dass man für möglichst viele Dehnungswerthe die nach Entlastung ver-

bleibende Dehnung ermitteln muss, wenn man ein richtiges Urtheil über das ganze elastische Vermögen des Materials erlangen will. Um eine Uebersicht über die Veränderlichkeit dieser Elastizitätszahl, welche zur Abschätzung des elastischen Verhaltens durch den Verfasser zuerst vorgeschlagen wurde, zu gewinnen, kann man, ähnlich wie bei der Uebersicht über den Verlauf zwischen Kräften und Dehnungen, ein Schaubild entwerfen, in welchem die Elastizitätszahlen bei den zugehörigen Gesammtdehnungen aufgetragen sind. Wenn es nicht von besonderer Bedeutung sein sollte, einen Mittelwerth durch Bestimmung des Flächeninhaltes zwischen der Elastizitätslinie und der Dehnungsaxe (vergl. Fig. 231, Linie *e*) und Verwandlung desselben in ein Rechteck von derselben Grundlinie auf der Dehnungsaxe zu bestimmen, so gebe man die unbenannten Elastizitätszahlen für die betreffenden Einheitsspannungen an, z. B. ein Flussstahl habe die Elastizitätszahl 0,03 für 40 $\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$.

b) Druckversuche.

Im Gegensatz zu den Vorgängen beim Zerreissversuch, bei welchem die Festigkeit gegen innere Verschiebung durch die Fliessgrenze und gegen Trennungen durch die Bruchgrenze immer bestimmbar sind und stets beide gesondert in Frage kommen, im Gegensatz hierzu kommt bei Druckversuchen eigentlich nur die Fliessgrenze in betracht, weil die kleinsten Theile sich nur verdrängen können, aber niemals in einander eindringen werden. Deshalb kann man auch nicht in der gleichen Weise von einer Druckfestigkeit sprechen, wie bei der Zerreissprobe von einer Zugfestigkeit.

Beim Druckversuch werden bei einer bestimmten Belastung die inneren Verschiebungen beginnen und diese Fliessgrenze für Druck wird etwas höher liegen müssen als für Zug, weil unter Druck die innere Reibung im allgemeinen grösser sein wird. Man benutzt in der Regel zur Bestimmung der Festigkeitsverhältnisse, der Bildsamkeit, Härte und Elastizität eines Materials, den Zerreissversuch und bedient sich nur in einzelnen Fällen, besonders bei wissenschaftlichen Untersuchungen, auch der Druckversuche. Solche Materialien, die hauptsächlich bei gedrückten Theilen in Verwendung genommen werden, wie Gusseisen, prüft man besonders auch auf Druck.

c) Scherversuche.

Scherversuche werden ziemlich selten ausgeführt, obwohl bei ihnen gerade eine der Grundfestigkeiten, die gegen Abschiebung oder die Schubfestigkeit, zum Ausdruck kommt. Wir gaben in Fig. 205 (S. 495)

ein Bild, aus welchem die Beanspruchung des Probestückes AB erkennbar ist; es muss nämlich eine Abtrennung bei A stattfinden, die mit der Wirkung der Schere Aehnlichkeit hat; dies ist der Grund für die Bezeichnung in der Ueberschrift. Man sollte diesen Versuchen mehr Beachtung schenken als bisher, denn noch giebt es nicht einmal Apparate, mit denen die hier auftretenden Formänderungen genau genug gemessen werden können. Würde man die elastischen und alle weiteren Verschiebungen hier genau messen können, so erhielte man aus diesen Versuchen eine Schubfestigkeit, Schubelastizität, einen Bildsamkeitsgrad und auch eine Zahl für die Härte; da man jedoch nur für wissenschaftliche Zwecke etwas genauere Versuche ausgeführt, und da die Methode allgemein keine besondere Anwendung zur Bestimmung der technischen Eigenschaften gefunden hat, so beschränken wir uns auf die Bemerkung, dass solche Versuche nur da in Anwendung kommen, wo man die betreffenden Materialien auf Abscherung anstrengen will, wie bei Nieteisen u. ä.[1]).

d) Biegungsversuche.

Die Biegungsversuche werden zwar nicht zur Bestimmung der technischen Eigenschaften ausgeführt, denn meist handelt es sich hier um Ganzproben, aber da diese Versuche so grosse Verbreitung gefunden haben und dadurch auch eine grössere Sorgfalt in der Ausführung und Messung herbeigeführt worden ist, so dürfen sie nicht übergangen werden. Die Beanspruchung geschieht meist nach Fig. 206 (S. 495); das Stück AB biegt sich in Wirkung der bei C angebrachten Kraft nach unten durch und hierbei werden die oben liegenden Materialtheile gedrückt, die unteren gezogen. Die „neutrale Schicht", in welcher weder Zug- noch Druckspannung ist, liegt in der Höhe des Schwerpunktes der Querschnitte. Für die Messung der Durchbiegungen wählt man in der Regel die in der Seitenansicht entstehenden Schnittpunkte der neutralen Schicht mit den vertikalen Querschnittslinien A, B, C. Man bezeichnet als Durchbiegung die Verschiebung jenes Punktes in der Mitte gegenüber jenen beiden Punkten über den Auflagern in A und B. Man beobachtet bei Eisen in der Regel eine Bieggrenze, d. i. diejenige Grenze, an welcher das unmittelbare Gleichgewicht aufhört, so dass nach Aufbringung eines Belastungszuwachses erst bleibende Verbiegungen stattfinden, ehe der Ruhezustand erreicht wird. Diese Belastung erzeugt also entweder auf der Zug- oder Druckseite so grosse Spannungen, dass der betreffende Widerstand gegen Fliessen oder Abschiebung überwunden wird. Nach dem oben gesagten ist es wahrscheinlich der Fall, dass zuerst auf der Zugseite Fliessen eintritt, denn die Fliessgrenze gegen Druck ist im

[1]) Vergl. S. 511. — Verhandlungen d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses 1890. 1. Heft.

allgemeinen höher anzunehmen. Sehr vorsichtig muss man zu Werke gehen, wenn man diese Bieggrenze nicht aus der Bewegung des Messapparates, sondern aus dem Verhalten der Maschine, etwa am Hebel, welcher einspielen muss, bestimmen will. Durch die Kleinheit der Druckstellen bei A, B und C kommt es oft vor, dass vor Beginn des Fliessens in der äussersten „Faser" schon örtliche Zusammendrückungen an den Lagerpunkten A, B oder C eintreten; alsdann sinkt der Waghebel ebenfalls ab, obwohl er schon zum Einspielen gebracht war. Die bei Biegungsversuchen entscheidende Festigkeit ist nun wie bei jedem Versuche die Zugfestigkeit; eine Biegungsfestigkeit als solche giebt es nicht. Wohl aber spricht man von einer solchen und meint damit immer die Zugfestigkeit, welche in der äussersten Zugfaser herrschen musste, als der Durchbruch des Stückes erfolgte.

Es ist ein Haupteinwand gegen die Methode, aus Biegungsversuchen technische Eigenschaften beurtheilen zu wollen, der, dass man nur auf Grund von Rechnungen diese Aufgabe lösen kann, und zwar von Rechnungen, die auf sehr unsicherer Grundlage ruhen. Nach der Navier'schen Biegungsformel $M = W . \sigma$, worin M das Angriffsmoment und zugleich das Biegungsmoment im Mittelquerschnitt bei C, W das „Widerstandsmoment" dieses Querschnittes $= \frac{J}{e}$, d. h. Trägheitsmoment, dividirt durch den Abstand der äussersten Faser, und σ die Einheitsspannung in dieser äussersten Faser bedeutet, ist

$$\sigma = \frac{1}{W} \cdot M = c \, . \, M,$$

d. h. die Spannung in der äussersten Faser ist dem Biegungsmomente proportional. Die Formel setzt hauptsächlich zweierlei voraus, nämlich erstens, dass die vor der Belastung eben gedachten Querschnitte nach der Formänderung noch eben geblieben, dass also die Einheitsspannungen proportional dem Abstande von der neutralen Faser seien, und zweitens, dass zwischen den Spannungen und Widerständen Gleichgewicht herrschte; denn die Navier'sche Formel ist nichts anderes als eine Gleichgewichtsbedingung. Nach den genauen Untersuchungen Considère's ist zwar die erstere Bedingung selbst bei bedeutenden bleibenden Durchbiegungen merkwürdigerweise erfüllt, wenn auch nur mit genügender Annäherung, dagegen ist unter keinen Bedingungen die zweite Voraussetzung erfüllt; man ist ebenso wenig wie bei den Zerreissversuchen in der Lage, den jedesmaligen Ruhezustand zu erreichen, weil dies viel zu viel Zeit kosten würde. Sehr oft bildet auch der Umstand ein Hinderniss zur Ermittelung der Festigkeitsverhältnisse, dass noch vor Erreichung einer Bruchdehnung auf der Zugseite kleine Ungleichmässigkeiten im ganzen Querschnitt bei den bedeutenden Durchbiegungen Formänderungen entstehen lassen, die eine weitere Durchführung des Versuches zwecklos und bisweilen gefährlich machen. Das eben genannte Hinderniss tritt

jedoch mehr bei sehr bildsamen Materialien, wie weichen Flusseisenschienen, in Wirksamkeit. Wenn das Material durch Biegung einen Bruch erreicht, so kann man wie bei den oben behandelten Versuchen auch hier eine Biegungsfestigkeit, Biegungselastizität, Biegungsfähigkeit (Bildsamkeit) und Biegungshärte bestimmen, jedoch unter dem Vorbehalt, dass der Werth für die Festigkeit

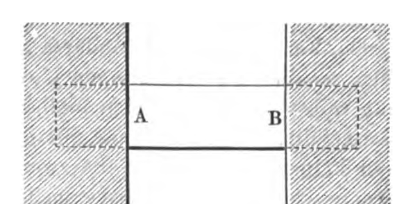
$$\sigma = c \,.\, M$$

nur ein Vergleichscoëfficient ist, der von der Form des Querschnittes unabhängig macht und den Vergleich zweier Materialien auf Biegungswiderstand ermöglicht. Absolut genommen, muss dieser Werth von dem Festigkeitswerth aus Zerreissversuchen mit dem gleichen Material unbedingt abweichen, wenn man bedeutende bleibende Durchbiegungen bis zum Bruch erhielt. Allgemein darf man behaupten, dass solche Versuchsformen, die bei bedeutenden Formänderungen gewonnen wurden, schwer in Uebereinstimmung zu deuten sind. Die Bildsamkeit einer Eisensorte kommt beim Biegungsversuch nur in der äussersten Faser des Mittelquerschnittes ganz zum Ausdruck (häufig beobachtet man auf der Zugseite eine Einschnürung), daher können nur dann die Ergebnisse des Biegungsversuches bezüglich der Materialbildsamkeit mit denen der Zerreissversuche übereinstimmen, wenn die Dehnungen an der Einschnürung des Zerreissversuches und in der äussersten Faser des Biegungsversuches mit einander verglichen werden.

e) Drehungsversuche.

Das in Fig. 232 dargestellte Probestück AB wird bei Drehungsversuchen in der Weise beansprucht, dass bei Festhaltung des Endes A eine Verdrehung des Endes B um die Längsaxe des ganzen Stückes vorgenommen wird. Die Formänderungen werden gemessen durch die Verdrehungswinkel zweier Querschnitte mit bestimmtem Abstand, z. B. von A und B. Obwohl man in demselben Rahmen wie bei den Biegungsversuchen aus Drehungsversuchen die technischen Eigenschaften bestimmen könnte, so pflegt dies doch nicht zu geschehen; wir können deshalb an dieser Stelle von weiteren Auseinandersetzungen über die Methoden, solche Versuche auszuführen, ganz absehen.

Fig. 232.
5



f) Festigkeitsversuche bei höheren Temperaturen.

Derartige Versuche sind bis jetzt nicht oft ausgeführt worden, da sich ziemlich bedeutende Schwierigkeiten in den Weg stellen; man kann deshalb auch nicht eigentlich von einer Methode sprechen, die sich für solche Untersuchungen eingebürgert hätte. Wir wollen deshalb nur einiges darüber angeben, wie zuerst Dr. Kollmann bei seinen Versuchen die technischen Eigenschaften ermittelte. Eine besondere Schwierigkeit bildet zunächst die Temperaturbestimmung, da es bislang an einem zuverlässig richtigen Pyrometer fehlt. Kollmann benutzte ein Calorimeter [1]) und erhitzte stets zwei Stäbe ganz gleicher Form zu gleicher Zeit und in derselben Hitze. Der eine wurde in der Zerreissmaschine geprüft, während der andere sofort in das Calorimeter geworfen wurde; am Ende des Zerreissversuches wurden die beiden noch heissen Bruchstücke gleichfalls in ein Calorimeter geworfen. Hieraus ergab sich im ersten Calorimeter die Temperatur zu Anfang des Versuches, im zweiten die zu Ende desselben. Da durch eine grössere Reihe von Vorversuchen das Abkühlungsgesetz ermittelt worden war, so liess sich aus Anfangs- und Endtemperatur im Verein mit dem Stück der Abkühlungslinie, welches zwischen diesen beiden Temperaturen verlief, die mittlere Versuchstemperatur bestimmen. In dieser Weise sind Zerreissversuche, die sich im weiteren Verlaufe nicht mehr wesentlich von anderen Zerreissversuchen unterscheiden, bis zu einer Temperatur von 1100° ausgeführt worden; die Längenänderungen wurden mit einem Fühlhebel von ziemlich grosser Genauigkeit gemessen.

Weitere Versuche sind von Martens ausgeführt worden [2]). Zur Prüfung bei erhöhter Wärme wurde an dem konischen Theile des Stabes ein Wärmofen aufgehängt, welcher folgende Einrichtung hatte: Den Probestab umgab ein Gefäss von etwa 100 mm lichter Weite, welches mit einem Paraffin- (bis zu 200° C.) oder Metallbade (bis zu 600° C.) gefüllt werden konnte. Dieses Gefäss war von einem eisernen Mantel umhüllt, in welchen durch seitliche Schlitze die Stichflammen zweier Gasgebläse geführt werden konnten. Durch Schieber wurde der Abzug der Verbrennungsgase geregelt. Stab und Ofen wurden gemeinsam mittelst Kugelschalen in die Maschine gehängt. Die Messung des Wärmegrades im Bade geschah bis zu 400° C. durch mit Stickstoff gefüllte Geissler'sche Quecksilberthermometer, später durch Luftthermometer mit eisernem Luftgefässe.

Die Versuche bei niedrigen Temperaturen bis zu —20° C. wurden in einem doppelwandigen Zinkgefässe ausgeführt, welches ebenfalls an dem Stabkegel befestigt war. Das innere wie das äussere Gefäss wurde

---

1) Dingler's polyt. Journal 1885. — 2) Stahl und Eisen 1890, S. 895.

mit einer Mischung von fein gestossenem Eise und Viehsalz angefüllt. Das äussere Gefäss wurde noch mit einem Schutzmantel aus Asbestpappe und einer Schicht Sägespäne versehen.

Die Kraftmessungen geschahen mit Gewichtsbelastung durch die Aufsatzvorrichtung oder mittelst selbstthätiger Belastungsvorrichtung in gewohnter Weise, nur waren die Spiegelapparate ausserhalb des Bereichs der Wärmewirkung gebracht worden.

g) Schlagversuche.

Diese Versuche werden mit den im zweiten Abschnitt (S. 522) geschilderten Schlagwerken entsprechend für Druck, Zug und Biegung ausgeführt, und zwar meist so, dass man immer möglichst gleiche Fallhöhe anwendet. Nach Versuchen von Kick ist es nicht gleichgültig, ob eine im Schlagwerk geleistete Schlagarbeit mit einem Schlage aus bestimmter Fallhöhe oder als Summe der Arbeiten mehrerer Schläge aus geringerer Fallhöhe ausgeübt wird, deshalb muss man auf möglichste Gleichheit sehen, wenn die Versuchsergebnisse mit verschiedenen Materialien vergleichbar sein sollen. Die Formänderungen misst man, nachdem das Probestück nach dem Schlage aus der Maschine genommen worden war. Die Methode ist einfach so, dass man Schlag auf Schlag giebt, bis die Zerstörung des Materials in einer der Versuchsform entsprechenden Weise eintritt. Beim Druck ist dies wieder sehr unbestimmt, weil es keine eigentliche Druckfestigkeit giebt; jedoch treten meistens Risse auf, die nach Abschiebungsflächen der Formänderung sich bilden, weil das Fliessen des Eisens unter Schlagwirkung anderen Gesetzen unterliegen muss, wie bei ruhiger, langsamer Kraftäusserung.

Durch Schlagversuche erhält man zunächst nur das Gesetz der Abhängigkeit zwischen der Formänderung und der Schlagarbeit. Man kann jedoch die Kräfte ermitteln, unter denen diese Formänderungen stattgefunden haben, und damit auch ein Urtheil darüber gewinnen, wie die technischen Eigenschaften bei Schlagwirkung zum Ausdruck kommen. Ist die Schlagarbeit für jeden Schlag gleich A und die Formänderung (Zusammendrückung oder Ausdehnung) beim letzten das Stück noch nicht zerstörenden Schlag $= \Delta l$, so ist die Kraft P, welche im Mittel während dieser Formänderung Δl wirkte, $= \frac{2 \cdot A}{\Delta l}$; dieser Werth stellt gewissermaassen die Schlagfestigkeit in dem betreffenden Sinne dar und man kann eine solche auf Zug, Druck u. s. w. ermitteln. Diese Methode ist aber nur dann richtig, wenn alle Schlagarbeit auf Formänderung verwendet wurde, was niemals durchaus genau der Fall ist; es wird immer ein kleiner Bruchtheil auf Erhitzung verloren gehen. Stahl wird bei solchen Schlagversuchen oft so heiss, dass man die Stücke nicht mehr mit der Hand angreifen kann.

Bei Schlagversuchen lassen sich nur die Festigkeit und Bildsamkeit beobachten, während eine Fliessgrenze ebenso wenig bestimmt werden kann, als bei der Schnelligkeit des Vorganges die Gesammtformänderung und mit ihr die elastische Formänderung; danach fällt hier also auch die Ermittelung der Elastizitätszahl und der Härtezahl weg [1]).

Ganzproben.

Die vorstehend geschilderten Methoden, nach denen die technischen Eigenschaften aus den Beobachtungswerthen bei den einfachsten Versuchsformen zahlenmässig bestimmt werden können, kommen, wie bereits an einigen Stellen angedeutet wurde, in fast derselben Weise bei Ganzproben zur Anwendung; in der Regel handelt es sich jedoch bei solchen Proben nur um die Tragfähigkeit überhaupt und höchstens noch um die Belastung, an welcher praktisch nicht mehr zulässige Formänderungen beginnen. Zum Beispiel werden ganze Maschinentheile auf Probe in der Weise belastet, wie man sie im Betrieb anstrengen will, oder man untersucht Eisenbahnschienen auf Biegung mit derselben Freilage, die sie auch auf den Schwellen im Betriebe haben, oder man prüft ganze Säulen aus Gusseisen auf Druck u. s. w. Bei diesen Proben ist die Mannigfaltigkeit so gross, dass man einzelne Versuchsfälle nicht besonders behandeln kann. Wie bei den Theilproben die Materialien immer möglichst in der Weise auf technische Eigenschaften geprüft werden, in welchen sie vorzugsweise in Anwendung kommen, so sucht man auch bei den Ganzproben, so gut es eben mit den beschriebenen Maschinen und Apparaten geht, möglichst beim Versuch die Verhältnisse nachzuahmen, welchen beim Gebrauche das Probestück unterworfen wäre. Diese Ganzproben erstrecken sich auch auf Schlagwirkung und Untersuchungen bei höheren Temperaturen. Zum Beispiel werden mit Rücksicht auf Brände Eisenbahnschienen auf Schlag und ganze Säulen auf Druck im rothglühenden Zustande geprüft. Von ausgebildeten Methoden kann man hier nicht sprechen, da derartige Versuche bisher nur vereinzelt vorgekommen sind. Schlagversuche im kalten Zustande des Materials finden besonders häufig Anwendung zur Prüfung von ganzen Eisenbahnmaterialstücken.

Dauerversuche.

Wir haben bereits oben angedeutet, dass der innere Zusammenhalt eines Materials durch Fliessen verändert werden kann, und dass die Festigkeit am Schlusse eines Zerreissversuches, d. h. die Einheitsspannung,

---

[1]) Die Schlagversuche haben den Vorzug, Beanspruchungen hervorzurufen, welche denjenigen bei der Benutzung in bestimmten Fällen (z. B. bei Eisenbahnmaterial) ähnlicher sind, als die Versuche mit ruhender Belastung. Die Wirkung des plötzlichen Stosses tritt deutlicher hervor. Wedding.



welche durch Beziehung der Bruchlast auf den Ursprungsquerschnitt erhalten wird, im allgemeinen eine andere sein wird, als die bei einem scharf eingekerbten sehr schnell zerrissenen Probestab. In ähnlicher Weise bewirken nun sehr oft wiederholte Anstrengungen eine Veränderung des ursprünglichen Materialszustandes. Das Wesen dieser Zustandsänderung ist noch nicht ergründet. Bis jetzt sind nur wenige Eisensorten auf ihre Dauerhaftigkeit durch Dauerversuche geprüft worden, und zwar deshalb, weil solche Versuche äusserst zeitraubend sind. Die ersten derartigen bemerkenswertheren Versuche sind von Wöhler ausgeführt, und zwar besonders:

1. Auf wiederholten Zug.
2. Auf Wechsel zwischen gleichem Zug und Druck.

Weitere sehr ausführliche Beobachtungen stellte Bauschinger an. Bei der älteren Methode von Wöhler wurde kein Gewicht auf die Formänderungen gelegt, während bei der neueren Methode von Bauschinger genaue Messungen stattfanden. Wegen der Langwierigkeit solcher Dauerversuche und in Rücksicht auf die Nothwendigkeit, dergleichen auszuführen, ist das Bestreben Bauschinger's, eine Methode ausfindig zu machen, welche die gleichen Aufschlüsse über die Dauerhaftigkeit eines Materials liefert, wie die Dauerversuche, ohne doch so lange Zeit in Anspruch zu nehmen, als richtig anzuerkennen. Wenn die in dieser Hinsicht von Bauschinger auf Grund seiner Beobachtungen vorgeschlagene Methode auch noch der Bestätigung durch weitere Untersuchungen bedarf, so ist gleichwohl eine kurze Darstellung derselben bei der Wichtigkeit des Gegenstandes gerechtfertigt. Wir schicken hier nur noch voraus, dass Bauschinger unter Elastizitätsgrenze die Proportionalitätsgrenze versteht. Er fand aus seinen Dauerversuchen:

„Wiederholte Anstrengungen (Schwingungen) zwischen 0 und einer oberen Grenze, welche die ursprüngliche Elastizitätsgrenze [1]) noch über ihre obere Spannung hinaus zu heben vermögen, führen den Bruch nicht herbei; wenn aber ihre obere Grenze so hoch liegt, dass die Elastizitätsgrenze nicht mehr darüber hinaus gehoben werden kann, so muss der Bruch nach einer beschränkten Anzahl solcher Anstrengungen erfolgen" (vergl. S. 160).

Es ist nämlich eine Hebung der ursprünglichen Elastizitätsgrenze durch solche Schwingungen möglich, wenn die obere Spannung nahe oder auch mehr oder weniger über der ursprünglichen Elastizitätsgrenze liegt; diese Hebung geht oft weit über die obere Grenze hinaus und um so höher, je mehr Anstrengungen stattfinden, ohne jedoch eine gewisse Grenze überschreiten zu können. Die letztere Grenze nennt Bauschinger die natürliche Elastizitätsgrenze und die Methode, Dauerversuche unnöthig zu machen, beruht auf der Bestimmung dieser natür-

---

[1]) Das ist die im Anlieferungszustand des Materials bei ruhigem Zerreissversuch erhaltene Elastizitätsgrenze.

lichen Elastizitätsgrenze. Die Stücke müssen in der Maschine für Zug und Druck einzuspannen sein. Man wirft dann die Elastizitätsgrenze für Zug (was nach dahingehenden Versuchen Bauschinger's möglich ist) durch eine über die Druck-Elastizitätsgrenze hinausgehende Druckbelastung nahe auf Null herab und hebt sie dann durch allmählich wachsende, regelmässig zwischen Druck und Zug abwechselnde Belastungen wieder, soweit es möglich ist. Die so erreichte Elastizitätsgrenze für Zug ist die natürliche. Diese Methode wendete Bauschinger auf zwei Probestücke an und fand annähernd befriedigende Werthe.

Entnahme und Herstellung der Probestäbe.

Nach vielseitigen Versuchen über die Einflüsse der Erhitzung, raschen Abkühlung, Bearbeitung durch Hämmern und Schneidwerkzeuge hat sich ergeben, dass der ursprüngliche Zustand eines Materials, welcher festgestellt werden soll, Veränderungen eingeht. Durch Kalthämmern wird das Eisen weniger bildsam und fester, die Härte und Elastizität wird grösser; durch Erhitzung werden diese Einwirkungen ganz oder theilweise wieder aufgehoben, während theilweise Erhitzungen örtliche Spannungszustände erzeugen müssen. Es leuchtet also ein, dass die Probestäbe aus einem zur Untersuchung eingereichten Materialstück derart hergestellt und aus dem Ganzen herausgearbeitet werden müssen, dass der Materialzustand nicht wesentlich geändert werden kann, und dass ferner etwaige Verschiedenheiten im ganzen Stück, wie bei Blechen, durch Auswalzen in einer Richtung, bei den Probestäben möglichst getrennt zum Ausdruck kommen, damit es möglich ist, aus den Versuchen eine Werthschätzung dieser Verschiedenheiten zu erlangen. Beispielsweise sollen aus Eisenbahnschienen sowohl aus dem Kopfe, als auch aus dem Steg und dem Fusse Stäbe entnommen werden; ebenso bei Doppel-T-Eisen aus Steg und Flansch; man geht bisweilen noch weiter und verlangt bei Walzeisen solche Stäbe aus dem Ganzen, dass die Walzhaut als härterer Bestandtheil des Querschnittes dem Probestab erhalten bleibt. In solchen Fällen ist dann die Emery'sche Einspannungsweise besonders willkommen. Bei Blechen pflegt man Stäbe parallel und quer zur Walzrichtung zu entnehmen.

Im allgemeinen gilt die Regel, dass die Stäbe kalt mit Schneidwerkzeugen hergestellt werden müssen, weil hierdurch nur sehr unwesentliche Veränderungen des Materialzustandes entstehen sollen. Dass man ausserdem die Querschnitte der Versuchsstäbe von möglichst grossen Abmessungen wählt, ist nicht bloss deshalb empfehlenswerth, weil etwaige kleine Materialfehler im Inneren einen geringeren Einfluss auf das ganze Ergebniss haben können, sondern auch, weil die Einflüsse einer durch die Herstellung der Stäbe vielleicht dennoch entstandenen Veränderung

des Oberflächenzustandes dann weniger ins Gewicht fallen. Die letzt genannte Rücksicht kommt in Wegfall, wenn man sogenannte Normalformen der Probestäbe benutzt, was sich wegen Vergleichung der Versuchsergebnisse empfiehlt.

Versuche zur Bestimmung des technologischen Verhaltens.

Bislang lassen sich nur wenige Eigenschaften der Materialien zahlenmässig ausdrücken: das sind die technischen Eigenschaften der Festigkeit, Bildsamkeit, Härte und Elastizität. Alle weiteren Eigenschaften, wie die Sprödigkeit, Geschmeidigkeit, Härtbarkeit, Schweissbarkeit, Blaubrüchigkeit u. a., müssen, weil sie bei den Festigkeitsversuchen gar nicht in Frage kommen, durch besondere technologische Versuche geprüft werden. Die Wahl der Proben richtet sich nach der Art der Probestücke.

a) Kaltproben.

Die Untersuchung auf Kaltbruch wird meist durch eine Biegeprobe ausgeführt. Man fertigt zunächst Längsstreifen von 30 bis 50 mm Breite mit abgerundeten Kanten an und biegt dieselben entweder im Schraubstock oder in dem im zweiten Abschnitt erwähnten Kaltbiegeapparat (Fig. 224, S. 521). Hierbei wählt man die Krümmung an der Unterlage entsprechend der Dicke des Streifens, meist derselben gleich, oft auch für alle Dicken gleich gross [1]). Die Biegung wird langsam so lange fortgesetzt, bis ein „deutlicher Bruch im metallischen Eisen" sichtbar wird. Im Apparat ist nur eine Biegung bis etwa 90° möglich, deshalb muss, falls bis dahin noch keine Risse im Eisen entstanden sind, die weitere Biegung im Schraubstock durch Hammerschläge stattfinden. Man schreibt in Lieferungsbedingungen die Grösse des Umbiegungswinkels vor, den das Material, ohne Risse zu erhalten, aushalten muss. Die vorgeschriebenen Winkel richten sich natürlich nach der Beschaffenheit, Herstellung und Bestimmung des Materials.

Der Bruch entsteht nicht immer auf der Zugseite, was wohl zu beachten ist.

---

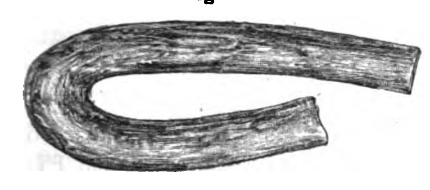
[1]) Nach Uebereinkommen meist = 25 mm.

b) Warmproben.

Die Geschmeidigkeit oder Schmiedbarkeit wird durch eine Reihe von Proben untersucht, die sämmtlich auf Lagenverschiebungen im rothglühenden Zustande beruhen.

Als Biegeprobe kann sie am leichtesten ausgehalten werden, weil hier die Verschiebungen nicht so lebhafte sind, wie bei den weiter unten genannten Proben. Das zu einem Rund- oder Quadratstab geformte Eisen wird in Rothglut zu einer Schleife umgebogen (Fig. 233) und darf bei 30 mm Durchmesser oder Seitenlänge des Querschnittes nicht reissen. Bisweilen biegt man zunächst um eine scharfe Kante des Amboses und hämmert dann vollständig nieder. Hält ein Material bei 30 mm Durchmesser diese Probe nicht aus, so wiederholt man sie mit kleineren Durchmessern.

Fig. 233.



Ferner gehören hierher alle Schmiedproben. Zuerst sei die Ausbreitprobe genannt. Das zur Hellrothglut erwärmte Eisenstück wird auf dem Ambos mit der Hammerfinne theils in der Längenrichtung

Fig. 234.

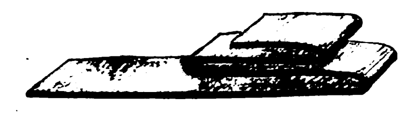
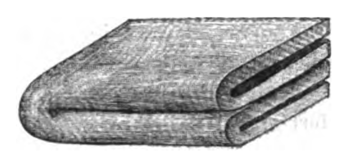


Fig. 235.



gestreckt, theils ausgebreitet (in der Breitenrichtung). Dabei soll weder im vollen Eisen noch an der Kante ein Riss entstehen, auch dann nicht, wenn die Kante nur noch einige Millimeter Dicke zeigt. Man achte hierbei auf die Abkühlung und wende bei Zeiten eine neue Hitze an, wenn man härteres Material untersucht. Ferner wendet man die Faltungsprobe bei Streifen an, indem man sie bandartig (Fig. 234) oder (wie in Fig. 235) mehrmals zusammenlegt. Wenn das Material frei von Rothbrüchigkeit ist, wird es an den Umbiegungsstellen selbst bei fest aufeinander gelegten Schichten keine Risse zeigen. Die Stauchprobe findet bei Stäben Anwendung, indem man kurze Stücke von doppelt so grosser Höhe als Breite durch Schläge mit dem Hammer gegen die Stirnfläche zusammenstaucht, bis die Höhe nur noch ein Drittel der ursprünglichen beträgt; diese Probe ist mehr für weiches Schweisseisen geeignet.

Bei der Lochprobe verfährt man so, dass man zuerst mit dem Durchschlag in das rothglühende Eisen ein längliches Loch schlägt und

dieses dann mit einem runden Dorn auftreibt, wobei in der Längsrichtung die Lochwandung nicht aufreissen darf. Die letztgenannte Probe ist ziemlich empfindlich.

Schliesslich sollen noch die besonderen Umformungsproben Erwähnung finden, welche man je nach der Profilform verschieden ausführt; zum Beispiel werden die Schenkel eines Winkeleisenstückes einmal ganz auf einander geschlagen, wie bei der Faltungsprobe, bei einem anderen Stücke dagegen aufgefaltet, so dass sie in einer Ebene liegen. Aehnliches führt man mit einfachem und Doppel-T-Eisen aus. Ein gutes Material muss diese Umformungen vertragen, ohne aufzureissen.

c) Schweissprobe.

Beim Zusammenschweissen soll eine so innige Verbindung stattfinden, dass die Festigkeit nicht wesentlich geringer ist, als im gesunden Eisen. Man kann die Güte der Schweissung am besten durch Zerreissversuche ermitteln, indem man von dem zu untersuchenden Material zwei Stäbe anfertigt, den einen zerreisst, den anderen zunächst aus einander schlägt und die beiden Bruchenden zusammenschweisst; ein Zerreissversuch mit dem zusammengeschweissten Stab, der in der Regel an der Schweissstelle reissen wird, ergiebt eine Zugfestigkeit, die von der am ersten Stab ermittelten nur einen bestimmten Procentsatz beträgt. Je höher dieser Procentsatz ist, desto besser lässt sich das Material schweissen. Es ist jedoch noch zu beachten, dass die Schweissbarkeit auch beeinflusst wird durch mehr oder weniger häufiges Vorkommen von Schweissfehlern und verbrannten Stellen. Man bestimme deshalb auch den Procentsatz, den die Zahl der verunglückten Schweissungen von der Anzahl aller angefertigten beträgt.

d) Härtungsprobe.

Die Eigenthümlichkeit des Eisens, bei dem bestimmten Kohlenstoffgehalte des Stahls[1]) unter rascher Abkühlung grosse Härte zu erreichen, lässt sich durch Versuche in folgender Weise annähernd bemessen. Wir sahen früher, dass jedes Material eine gewisse Härte besitzt, welche nicht bloss auf der Oberfläche oder bis zu einer geringen Tiefe vorhanden ist, sondern gleich durch die Herstellungsmethode dem Material eigen wurde. Die Fähigkeit, sich härten zu lassen, ist von jener Naturhärte unabhängig zu betrachten. Man macht die Probe meist so, dass man durch Bearbeitung mit der Feile vor dem Versuch sich annähernd ein Urtheil über die Härte bildet, das Stück dann erhitzt und plötzlich in kaltes Wasser

[1]) Vergl. S. 21 u. f. und S. 71 u. f.

oder Oel taucht; nach diesem Vorgang nimmt man entweder die Feile zur Hand und überzeugt sich, ob und in welchem Grade die Bearbeitungsfähigkeit abgenommen oder ob die Feile etwa gar nicht mehr angreift. Hier bewegt sich also die Methode in den bescheidenen Grenzen der Entscheidung, ob überhaupt eine Härtung stattgefunden hat. Eine gewissenhafte Prüfungsmethode geht aber so vor: Man bestimmt zuerst die zur Härtung des betreffenden Materials geeignete Temperatur [1]) dadurch, dass ein geschmiedetes oder gewalztes Stück von etwa 20 mm Durchmesser in Abständen von 15 zu 15 mm mit etwa neun herumlaufenden Kerben versehen und dann in einem Schmiedfeuer derartig erhitzt wird, dass nur das erste eingekerbte Stück in die Glut ragt. Ist das erste Stück bis zum Verbrennen erhitzt, während das letzte Stück bis zur dunklen Braunröthe vorgeschritten ist, so wird das ganze Stück abgeschreckt. Von den einzelnen Stücken ist dann eines am meisten gehärtet und die Temperatur, welche dasselbe erhalten hatte, die gesuchte, zum Härten am geeignetsten befundene Temperatur. Nachdem diese letztere bestimmt ist, besteht die Methode nur noch darin, den Härtegrad zu ermitteln.

Die zahlenmässige Bestimmung der Naturhärte durch die Fliessgrenze, welche wir oben angaben, kann hier keine Verwendung finden, da es sich bloss um die Abschätzung einer besonderen Oberflächenbeschaffenheit handelt, nicht um eine durchgreifende Eigenschaft, wie die vier technischen es sind. Aus diesem Grunde sind auch die Vorschläge von Mach, man solle zur Messung der Härte den Elastizitätsmodul benutzen, von Zimmermann, die Zugfestigkeit, und von Kick, die Scherfestigkeit, nicht für diese Zwecke brauchbar.

Von den Methoden, welche den Widerstand einer Materialoberfläche gegen das Eindringen eines fremden Körpers zu messen lehren, erwähnen wir die von Gollner angewendete; die einzelnen Probestücke werden mit einer polirten Fläche versehen und ein normal darauf gestellter Härtestift aus gleichem Material von cylindrischer Form mit conischer Spitze wird unter einer bestimmten Last auf einer bestimmten Strecke gleich oft hin und her bewegt. Die Wirkung des Stiftes auf der polirten Fläche wird alsdann genau beobachtet. Diese Ritzversuche führen zu einer Härtereihe, welche durch Probirstifte gebildet wird, und das Material erhält diejenige Härtenummer, welche der erste, dasselbe nicht ritzende Stift trägt. Diese Methode ist im Grunde nur eine Verfeinerung der bekannten Mohs'schen [2]) Härtescala.

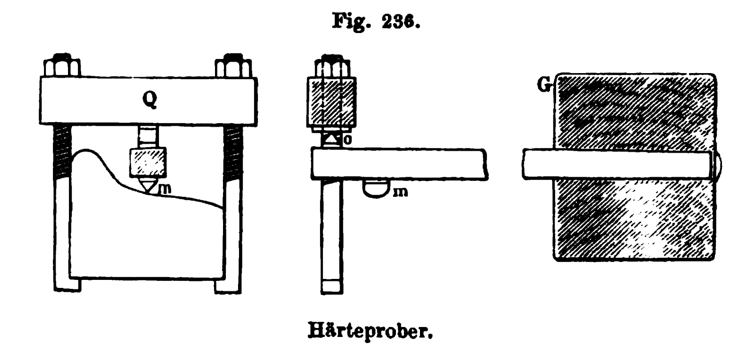
Eine zweite Methode ist von Middelberg, für Radreifen insbesondere, angewendet worden. Der in Fig. 236 (a. f. S.) dargestellte Apparat besteht aus einem einarmigen Hebel, der in einer Schneide o einen festen Drehpunkt an der unteren Seite eines Querstückes Q besitzt, und nahe am Drehpunkt ein Messer m, am Ende aber ein Gewicht $G = 14$ kg,

[1]) Nach Reiser. — [2]) S. 13 ist in der Anmerkung Mohr statt Mohs gesetzt.



welches mit einer Uebersetzung von 1 : 20 auf das Messer drückt. Da das Messer eine mit 25 mm gerundete Schneide in der Längsrichtung hat, so werden die durch ruhiges Auflegen des Hebels entstehenden strichartigen Eindrücke je nach der Oberflächenhärte verschieden lang. Diese Methode hat gegenüber der oben genannten durch Einritzen den Vorzug, nicht bloss eine Rangordnung nach Härtestufen zu geben, sondern eine Angabe von Verhältnisszahlen der Härtegrade zu ermöglichen.

Fig. 236.



Härteprober.

Die dritte Methode, welche hier noch Erwähnung finden soll, ist seit längerer Zeit in der Berliner Versuchsanstalt in Anwendung und beruht auf der gleichen Idee, wie der Apparat von Middelberg; der einzige Unterschied besteht darin, dass das Messer nicht durch ruhigen Druck, sondern mit Schlag aus bestimmter, veränderlich wählbarer Fallhöhe wirkt, im übrigen werden auch hier aus den Verhältnissen der Strichlängen die Verhältnisszahlen der Härtegrade ermittelt [1]).

e) Härtebiegeprobe.

Diese Probe kommt für manche Materialsorten in Anwendung, indem man die Streifen wie zur Kalt- und Warmbiegeprobe zurichtet, bis Dunkelkirschrothhitze erwärmt (600°), alsdann in Wasser von etwa 25° C. abschreckt und schliesslich die oben genannte Biegeprobe ausführt.

Zu den Proben unter d) und e) ist noch zu erwähnen, dass der Stahl, je härtungsfähiger er ist, um so mehr den beim Glühen entstehenden Zunder abwirft, d. i. dem sogenannten Abschütten unterliegt. Die Probe, das abgeschreckte Stück über der Amboskante mit dem Hammer zu schlagen, ist beim sofortigen Zerspringen nur insofern ein Beweis für die eingetretene Härtung, als die Härte meist mit Sprödigkeit gepaart auftritt; in

---

[1]) Die Bestimmung der Härte durch Scherfestigkeit ist von Kick in den Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbfleisses 1890, Heft 1, ausführlich beschrieben.

Wirklichkeit beweist man durch diese Methode nur das Vorhandensein von Sprödigkeit. Dass Härte und Sprödigkeit in der Regel vereinigt vorkommen, ist nicht zu verwundern, denn die letztere beruht auf hochgradigen inneren Spannungszuständen, die oft aus ungleichmässiger Abkühlung entstehen.

f) Probe auf Blaubruch (Schwarzbruch[1]).

Die Eigenthümlichkeit mancher Eisensorten, in der Hitze von 220° bis 300°, bei welcher die blaue Anlauffarbe erscheint, an Festigkeit einzubüssen und bei weiterem Wachsen der Temperatur wieder höhere Festigkeit zu erlangen, hat dazu geführt, diesem Zustande, den Kerpely den erregten nennt, besondere Aufmerksamkeit zu schenken; es erscheint sogar angezeigt, alles Hämmern und jede sonstige Bearbeitung in diesem Zustande zu unterlassen. Man kann eine Eisensorte, bei der man Empfindlichkeit gegen Blaubruch vermuthet, am besten durch Biegungsversuche darauf hin prüfen, indem man mit kurzen Streifen nicht bloss Kalt- und Rothwarmbiegeproben, sondern auch solche in der Blauanlaufhitze ausführt und das Verhalten in den drei Zuständen unter einander vergleicht.

g) Prüfung der Gleichmässigkeit.

Nach Saxby[2]) kann man die Gleichmässigkeit mit Hülfe einer Magnetnadel untersuchen, welche längs dem im magnetischen Meridian liegenden Stab geführt wird und welche eine Ablenkung zeigt, sobald im Inneren des Materials unganze Stellen, Blasen u. a. angetroffen werden.

h) Proben auf Abnutzung.

Diese Proben sind streng genommen solche über die Härte, auch wenn dieselbe nur oberflächlich durch Abschrecken erzielt wurde. Wir erwähnen dieselben gesondert, weil die Methoden, welche noch in der Entwickelung begriffen sind, von wesentlich anderen Grundlagen ausgehen, als die genannten Härtebestimmungen. Bauschinger hat einen Apparat[3]) construirt, in welchen die Proben, unter einstellbarem Druck,

---

[1]) Auf die seiner Zeit von mir als „Schwarzbruch" bezeichnete Eigenschaft dürfte überhaupt zuerst von der unter Leitung von W. Fairbairn stehenden Dampfkesselunternehmungsgesellschaft in Manchester im Jahre 1859, in Deutschland zuerst von mir aufmerksam gemacht worden sein (vgl. Schles. Jahrbuch 1860, 2. Bd., S. 334). Wedding.

[2]) Engineering 1867. — [3]) Derselbe ist ausführlich beschrieben in Bauschinger's Mittheilungen des mech.-techn. Labor. in München, Heft XI.

auf eine mit Schmirgel verschiedener Nummern bestreute gusseiserne Scheibe gelegt werden, die alsdann langsam gedreht wird. Der Apparat, welcher bisher wohl mehr für Gesteinsarten in Verwendung kam, würde sich recht gut auch für Eisensorten anwenden lassen. Dass bisher die Prüfungsmethoden der Abnutzbarkeit so wenig ausgebildet wurden, mag wohl in der Schwierigkeit liegen, die sich der Ausführung zuverlässiger Versuche entgegenstellt. Diese Schwierigkeit liegt besonders daran, dass nicht nur sehr viele Dinge auf das Versuchsergebniss von Einfluss sind, sondern dass dieselben einzeln genommen mit sehr verschiedener Wirkung auftreten, je nachdem die übrigen Umstände zusammentreffen. Die Widersprüche, welche sich bisher bei Abnutzungsversuchen ergaben, müssen zum grossen Theil in der Methode ihren Grund haben.

i) Proben auf Verwindung und Abbiegung.

Als Beispiele, wie man durch Formänderungen, die dem Verwendungszweck entsprechen, die Güte eines Materials beurtheilt, ohne Messungen anzustellen, dienen auch die bei Drähten in Anwendung kommenden Proben auf Verwindung und Abbiegung.

Die Methode der ersteren Proben beruht nur auf der Bestimmung der Anzahl von Verwindungen (vollen Umdrehungen um die Längsaxe) bis zum Bruche. Bei der Abbiegung wird das eine Ende des Drahtes zwischen zwei Schraubstockbacken mit bestimmter Abrundung festgeklemmt und dann aus der senkrechten Stellung abwechselnd nach der einen und anderen Seite um 90° gebogen. Die Backen des Schraubenstockes müssen hierbei eine Abrundung besitzen, deren Radius im Verhältnisse zum Durchmesser des Drahtes steht.

Die Bestimmung von Werthziffern.

Man wünscht vielfach, dass die Güte einer jeden Eisensorte durch eine Ziffer sich kennzeichnen lasse und dass nach Feststellung dieser Qualitätszahlen oder Werthziffern die Klassifikation der Eisensorten durchgeführt würde. Nur die wichtigsten Vorschläge, welche nach dieser Richtung gemacht worden sind, sollen hier Erwähnung finden.

Die Wöhler'sche Qualitätszahl ist die Summe aus Festigkeit (in Kilogramm auf 1 Quadratmillimeter) und Einschnürung des Bruchquerschnittes (in Procenten des ursprünglichen Querschnittes ausgedrückt). Es ist der Wöhler'schen Zahl zum Vorwurf gemacht worden, dass sie die Summe von zwei verschieden benannten Zahlen sei; aber man soll nach Wöhler eben die beiden Summanden gleich schon als unbenannte Gütezahlen auffassen, dann fällt der Einwurf.

Die Tetmajer'sche Qualitätszahl ist das Product aus der Bruchfestigkeit mit der Bruchdehnung. Diese Zahl ist von mehreren Seiten [1]) vorgeschlagen worden.

Die preussische Ostbahn führte seinerzeit folgende Werthe ein:

1. Als „Qualitätszahl für die Elastizität" das Product aus der Belastung an der Elastizitätsgrenze mit der Verlängerung an derselben.
2. Als „Qualitätszahl für den Bruch" das Product aus der Belastung an der Bruchgrenze mit der Einschnürung.
3. Als „Qualitätszahl für die Zähigkeit oder Härte" den Quotienten aus der Gesammtlänge, getheilt durch die Bruchdehnung.

Böck empfahl den Quotienten aus der elastischen Dehnung, getheilt durch die Belastung an der Elastizitätsgrenze.

Nach unseren bisherigen Auseinandersetzungen ist es unnöthig, sich über die Frage der Werthziffern weiter auszusprechen. Wir zeigten ja, dass durch die

1. Bruchlast eine Festigkeitsziffer (in Kilogramm für 1 mm²),
2. Dehnung auf 50 bezw. 100 mm nach beiden Seiten von der Bruchstelle eine Bildsamkeitsziffer (in Procenten),
3. Fliessgrenze eine Härteziffer (in Kilogramm für 1 mm²), und durch das Verhältniss
4. $\frac{\text{Elastische Dehnung}}{\text{Bleibende Dehnung}}$ eine Elastizitätsziffer (unbenannte Zahl)

gegeben ist und dass die Güte des betreffenden Eisens bezüglich der Grundeigenschaften hiermit vollkommen gekennzeichnet ist. Eine Zusammenziehung dieser vier einzelnen Werthziffern ist deshalb unmöglich, weil jene Gesammtwerthziffer den etwa festgesetzten Werth auch erreichen kann, wenn eine der Einzelziffern besonders klein oder unterhalb der für sie als zulässig anzusehenden Grenze ausfällt und eine andere dafür um so grösser ist. Aus diesem Grunde wird bei Lieferungsbedingungen auch ausser der Werthziffer gewöhnlich noch ein Minimum der einzelnen Summanden oder Factoren vorgeschrieben. Es ist nicht zu leugnen, dass die eine oder andere der vorgeschlagenen Ziffern für besondere Verwendungszwecke hervorragende Bedeutung gewinnt, wie z. B. die aus der ersten und zweiten Ziffer gebildete Tetmajer'sche Arbeitscapacität für die Bearbeitung des Materials, aber zur Kennzeichnung des Materials ohne Rücksicht auf den Verwendungszweck genügt nicht eine der Ziffern allein, auch nicht eine mathematische Beziehung [2]) zwischen mehreren derselben. Immerhin ist es nöthig, diejenigen Beziehungen unter den vier Grundziffern aufzusuchen, welche ein Material für bestimmte Zwecke besonders brauchbar machen; dies bildet ein noch nicht genügend bearbeitetes Thätigkeitsfeld für die Versuchsanstalten.

---

[1]) Man vergleiche Zeitschrift des österr. Arch.-Ver. 1882. Stockert, Ueber Zerreissproben, S. 114. — [2]) Krohn, Beitrag zur Frage d. Werthziffern. Civilingenieur 1884, S. 369.

VIERTER ABSCHNITT.

BESONDERE BEOBACHTUNGEN

BEI DER

PRÜFUNG.

Allgemeines.

Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche, welche nach den im vorigen Abschnitte aufgezählten Methoden bisher ausgeführt worden sind, und welche nicht bloss den Zusammenhang kennen lehren, der zwischen den Herstellungsarten der verschiedenen Eisensorten und den vier Grundziffern, sondern auch den, der zwischen dem technologischen Verhalten und den Grundziffern besteht, könnnen hier nicht zur Darstellung gelangen, wo wir uns auf die Beschreibung und Besprechung der Prüfungsmethoden beschränken. Dagegen bleibt noch eine Besprechung solcher Beobachtungen übrig, auf welche während der Ausführung jener Versuche geachtet werden muss. Wir werden deshalb die wichtigsten Vorkommnisse während der Prüfungen kurz schildern, ohne uns auf Erklärungen dieser Erscheinungen weiter einzulassen, als für die richtige Auffassung, die zweckmässigste Beobachtungsweise und das unmittelbare Verständniss des Gesehenen erforderlich ist. Die Nothwendigkeit, diese Erscheinungen aufmerksam zu verfolgen, liegt nicht bei allen offen zu Tage, aber es ist niemals im voraus abzusehen, welche Wichtigkeit solche Beobachtungsreihen gewinnen können, die augenblicklich ohne praktische Bedeutung scheinen. Den ausübenden Techniker interessirt ja zunächst nur die Fähigkeit der Formänderung; nachdem man aber die Erfahrung gemacht hat, dass im Betriebe, sei es bei ruhiger Belastung sei es nach tausendfältigen Stosswirkungen, eine Aenderung möglich ist, die sich sogar bis zur Unbrauchbarkeit oder Zerstörung des Materials steigern kann, ist es Pflicht, auf alles zu achten.

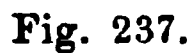
Wir sagten bereits, dass alle bleibenden Formänderungsvorgänge auf der Eigenschaft des „Fliessens“ beruhen. Indem nun bei den Versuchen die Belastung in irgend einer Versuchsform, sagen wir bei einer Zerreissprobe, die Fliessgrenze erreicht und die kleinsten Theile sich unter einander zu verschieben beginnen, werden an den Oberflächen, die vorher gut geglättet sein müssen, Veränderungen bemerkbar, aus denen man auf bestimmte Gefügebeschaffenheiten schliessen kann. Dasselbe gilt für die Bruchflächen; auch diese müssen den ursprünglichen Gefügeverhältnissen entsprechend ein bestimmtes Aussehen zeigen, welches durch das vorausgegangene Fliessen des Eisens bis zum Eintritt dieser Bruchfläche beeinflusst sein wird.

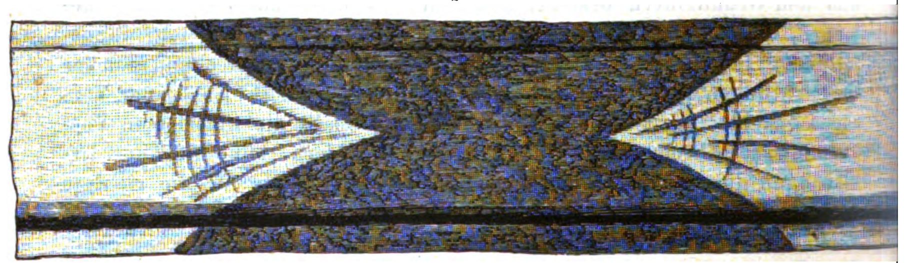
36*

Veränderungen der Oberfläche[1]).

a) Unbearbeitete Oberfläche.

Bei unbearbeiteter Oberfläche, besonders an Walzeisen mit walzroher Oberfläche, zeigt sich der Fliessbeginn durch Abspringen des Zunders an, und zwar erfolgt dies auf sehr verschiedene Weise. Manche Eisensorten werfen die Zunderplättchen mit grosser Kraft weit weg, so dass man beim Auflegen der Hand ein eigenthümlich prickelndes Gefühl hat; andere Sorten lassen den Zunder ruhig, wie einen Staub, abfallen. Der Vorgang ist aber bei einem Zerreissversuch nicht so, dass der ganze Stab auf der ganzen Oberfläche zu gleicher Zeit abwirft; sondern wie der Fliessprocess überhaupt von einem Stabkopf, beginnend allmählich


Fig. 237.



Zunderfiguren.

über die Stablänge sich fortpflanzt, so schreitet auch dieses „Abschütten" langsam über die Stablänge hinweg und zwar mit einer schräg zur Stabaxe verlaufenden Fortschreitungsgrenze. Bei Biegungsversuchen, speciell bei Ganzproben, springt der Zunder genau an den Stellen ab und mit den Begrenzungen, wie nach theoretischen Gesetzen das Fliessen auf der Zug- und Druckseite in der Mitte des gebogenen Stabes oder Profileisens stattfinden muss. Es bilden sich zwei scharf abgegrenzte Segmente, welche sich in der Höhe des Schwerpunktes der Querschnitte berühren (vergl. Fig. 237). Ausserdem zeigen sich noch einzelne Strahlen, die zwischen den Segmenten, wie von dem Berührungspunkte derselben ausgehend heraustreten. Diese Stellen, welche zum Fliessen gekommen sind, rosten natürlich viel leichter als alle anderen, an denen der Zunder wie eine Schutzdecke noch vorhanden ist. Das Anrostenlassen bildet daher ein Mittel, um die Fliessbereiche sehr viel deutlicher zu machen. Solche Rostbilder sind übrigens gar nichts seltenes; wenn man darauf achtet, kann man an Profileisen, welche kalt gerichtet, am Ende beschnitten oder

[1]) Man vergleiche des Verfassers Beobachtungen, veröffentlicht in den Mittheilungen der Versuchsanst. zu Berlin 1887, 1888, 1889.

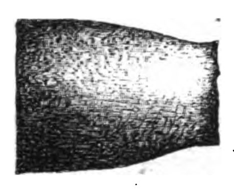
irgendwo gelocht und gestanzt wurden, solche Bereiche und Linien sehen. Man kann in der Regel zwei verschiedene Gruppen dieser Linien beobachten, und zwar schneiden alle Linien der einen Gruppe alle anderen der zweiten Gruppe unter nahezu 90° Neigung, ein Beweis dafür, dass das Fliessen nach den Maximal-Schubspannungen vor sich geht.

b) Bearbeitete Oberfläche.

Bei bearbeiteter Oberfläche, besonders bei guter Glättung mit der Schlichtfeile, so dass mit blossem Auge kaum noch Schlichtriefen gesehen werden können, zeigt sich eine ganze Reihe von Erscheinungen.

1. Dem ungeübten Beobachter fällt in der Regel ein Rauhwerden der vorher glänzend glatten Oberfläche zuerst in die Augen; wir stellen deshalb diese Erscheinung voran, obwohl sie im Verlaufe eines Versuches

Fig. 238.



Wellung.

Fig. 239.



Streifung.

nicht zuerst auftritt. Die Oberfläche verliert, wie man besonders gut bei Zerreissversuchen beobachten kann, gleich nach Beginn des Fliessens ihren Hochglanz und erhält ein mattes Aussehen. Unter dem Mikroskop sieht man, dass die Oberfläche schon nicht mehr ganz eben ist, sondern eine äusserst feine Wellung besitzt. Bei weiterer Dehnung wird diese Rauhheit immer sichtbarer und erreicht die grösste Deutlichkeit im Bruchmoment (Fig. 238). Je nach der Eisensorte sind diese Wellen und kleinen Buckel sehr verschieden ausgeprägt, meist regellos angeordnet, bisweilen in deutlichen Streifen hinter einander gruppirt, die sich unter etwa 45° gegen die Stabaxe neigen, Fig. 239 zeigt diese letztere Erscheinung in zehnfacher Vergrösserung. Waren Zeichen eingewalzt und man entfernte dieselben bei der Bearbeitung eines Stabes für einen Zerreissversuch durch Abhobeln oder Feilen, so werden diese Zeichen beim Entstehen der Rauhheit wieder sichtbar, denn die Buckelung oder Krispelung ist an den Stellen der Zeichen abweichend von der übrigen Stabfläche. Die Erscheinung ist leicht verständlich. Die Grundmasse als weicherer Bestandtheil tritt bei der Dehnung, wo die Eisenkörner mehr hinter einander treten, allmählich zum grösseren Theil zwischen die Körner in der Längsrichtung genommen; sie sinkt also von der Oberfläche aus nach innen, so dass die Körner von aussen mehr und mehr sichtbar werden. Hierdurch bietet sich ein Mittel, noch vor

Brucheintritt und mit Vermeidung der Möglichkeit, dass im Bruchmoment das körnige Gefüge sich etwa ändert, über das „Korn" des Materials zu entscheiden.

2. Die dritte Erscheinung, welche besonders auffällig und häufig ist, besteht darin, dass der Stabquerschnitt sich nicht überall gleichmässig verkleinert und das Stabmaterial verschiedene Bildsamkeit besitzt. Hierdurch sinkt beim Fliessen das Material an solchen Stellen langsamer gegen die Stabaxe als an den übrigen, und es bilden sich Figuren, welche die Ausbreitung und Anordnung jener weniger bildsamen Stellen reliefartig zur Anschauung bringen.

Wenn solche Stellen über die ganze Stabbreite und auf eine bestimmte Länge des Stabes sich erstrecken, so bildet sich beim Dehnen ein Wulst. Ein Stab vom ursprünglichen Querschnitt (10 mm Dicke mal 40 mm Breite) kann in einem solchen Wulst 2 bis 3 mm grössere Breite gegen die übrige Stablänge zurückbehalten, die etwa auf 32 mm Breite abnimmt. Diese Wulstbildung lässt sich künstlich herbeiführen, indem

Fig. 240.



Wellen.

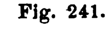
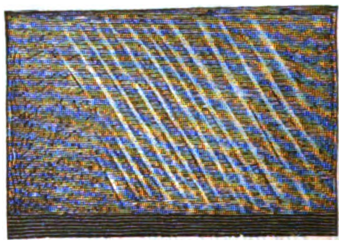


Fig. 241.

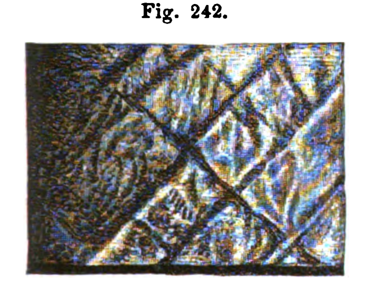


Linien.

man die Versuchsstäbe vor der Bearbeitung einer seitlichen Pressung innerhalb der Versuchslänge unterwirft und etwaige Spuren derselben vollständig bei der Schlichtung entfernt. Die Form eines solchen ausgeübten Druckes kommt dann beim Fliessen als Wulstbildung zum Vorschein, z. B. die Riffelung von Schraubstockbacken oder aufgeschlagene Zeichen. In solchen Fällen, wo überhaupt eine Bearbeitung bei nicht mehr genügender Hitze, wie beim Kaltwalzen, stattfand, kommen die Formänderungen durch Figuren zum Vorschein. Aus diesen Bemerkungen wird man erkennen, dass diese Oberflächenerscheinungen eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit aufweisen. Man unterscheidet regellose Wellen, die hoch aus der Stabfläche heraustreten (Fig. 240), ferner Linien und Streifen, die sehr verschieden breit und bisweilen in gesetzmässiger Weise angeordnet auftreten (vgl. Fig. 241 u. Fig. 242); oft sieht man sie als Strahlen, die scheinbar von einem nicht mehr auf dem Stab liegenden Mittelpunkte ausgehen und vom Rande nach der Stabmitte verlaufen (Fig. 243).

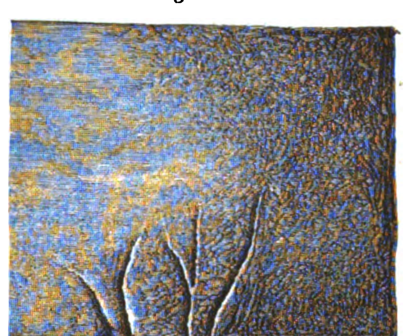
Wenn ein Stab über die Streckgrenze hinaus gedehnt wird, so entstehen hauptsächlich dadurch, dass das Fliessen an den einzelnen Stabpunkten und in denselben wiederum nach verschiedenen Richtungen verschieden lebhaft vor sich geht, beim Entlasten Spannungszustände, welche dem Zerreissvorgang entsprechend geartet sein müssen. Diese Spannungszustände sind unter anderem die Ursache dafür, dass man den Stab nach der Entlastung wieder auf dieselbe Belastung bringen muss, ehe ein Weiterfliessen vor sich gehen kann. Hierauf kommt es uns zunächst weniger an, als vielmehr darauf, dass bei einer Formänderung im kalten Zustande überhaupt Spannungen in das Material kommen, z. B. auch bei einem seitlichen Druck, nur sind die Spannungszustände bei einem solchen selbstverständlich ganz andere, als bei dem nachträglich vorgenommenen Zerreissversuche. Wenn also der im Material vorhandene Spannungszustand dem durch den Zerreissversuch entstehenden mehr gegensätzlich ist, so herrscht an dieser Stelle beim Zerreissversuch ein niedrigerer Gesammtspannungszustand als an den übrigen Stabstellen, deshalb müssen solche Stellen bezüglich des Fliessvorganges dem ganzen übrigen Stabe gegenüber immer und zwar bis zum Bruch etwas zurück sein, also Wulste

Fig. 242.



Streifen.

Fig. 243.

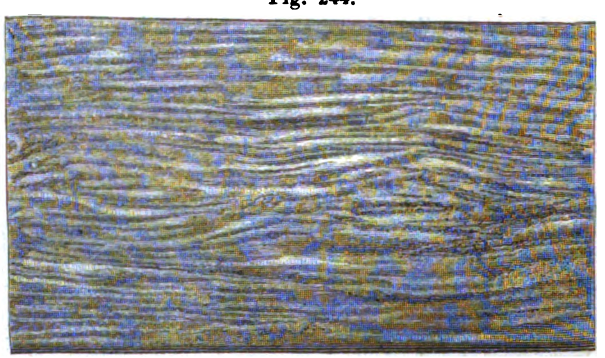


Strahlen.

bilden. Aus der geringeren Dehnbarkeit haben manche eine grössere Dichtigkeit des Materials gefolgert; diese Ansicht ist unnöthig und wir glauben durch die hier gegebenen Auseinandersetzungen nachgewiesen zu haben, dass zur Erklärung der Wulstbildungen keine Dichtigkeitsänderung angenommen zu werden braucht. Je schärfer markirt diese Figuren sind, desto mehr liegen die unter Spannung befindlichen Materialstellen an der Staboberfläche; die Wellen und L ä n g s r i e f e l n, das sind ganz langgestreckte schmale Wellen, deuten auf Spannungsstellen mehr im Inneren des Stabes. Dass solche Wulstbildungen die gemessene Dehnung stark beeinflussen müssen, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden; ebenso ist sicher, dass die Festigkeit wegen des grösseren Bruchquerschnittes grösser ausfällt, wenn die Bruchlast auf den ursprünglichen Querschnitt bezogen wird.

3. Die mechanischen Einwirkungen, welche bei der Herstellung des Eisens besonders in Walzprofilen stattfinden, bringen noch eine vierte Oberflächenerscheinung zustande, welche gleichfalls mit Vorschreiten des Dehnungsprocesses immer deutlicher wird. Wir haben dieselbe als Mohr bezeichnet, weil die Aehnlichkeit mit diesem Stoff (Moiré) und der auf ihm zu sehenden bekannten Zeichnung sehr gross ist. Wenn ein mohrbildendes Material gleichzeitig sehr grobkrispelig und rauh wird, so verschwindet diese Zeichnung gegen Ende des Zerreissversuches oft gänzlich. Der Mohr zeigt sich dunkel auf hellem Grunde oder umgekehrt; eine Unebenheit der Staboberfläche, der Zeichnung entsprechend, konnte bisher nicht bemerkt werden, jedoch hat es den Anschein, als ob das Dunkel und Hell der Zeichnung nur durch Lagerung der kleinsten

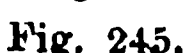

Fig. 244.



Mohr.

Oberflächentheile und das Zurückwerfen der Lichtstrahlen entstände, weil je nach der Beleuchtung eine bestimmte Stelle in der Zeichnung hell auf dunklem oder dunkel auf hellem Grunde erscheint. Fig. 244 zeigt einen solchen Mohr, welcher der Maserung des Holzes ähnlich ist; doch fällt er bisweilen sehr lang- und dünnstreifig oder auch grossfleckiger aus. Da in der Regel noch die Streifen von der Schlichtung sichtbar bleiben, so ist der längsstreifige Mohr schwerer zu sehen.

4. Eine weitere Veränderung der Oberfläche bilden bisweilen die sogenannten Längsnähte. Sie bestehen aus einer langen Reihe kurzer Querrisse, die ziemlich dicht hinter einander folgen (vgl. Fig. 245) und auf einem blanken, an dem Rauhwerden sich nicht betheiligenden Längsstreifen entstehen. Die Erscheinung bildet sich dann, wenn nahe oder auf der Staboberfläche eine härtere Einlagerung in dem sonst viel dehnbareren Material vorhanden ist. Ob überhaupt bei solchen Einlagerungen von Theilen geringerer Dehnbarkeit Querrisse eintreten,


Fig. 245.

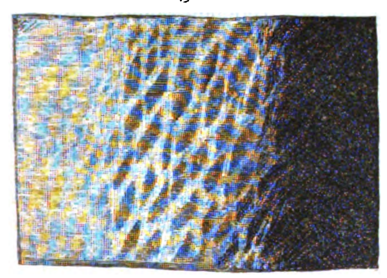


Längsnaht.

hängt davon ab, wie gross der Querschnitt der Einlagerung f im Vergleich zum übrigen Querschnitt $F-f$ ist, dann aber auch von dem Unterschiede der Dehnbarkeit in f und $F-f$. Das weniger dehnbare Material in f erreicht zwar wegen der specifisch höheren Belastung seine Bruchdehnung während der Dehnung des ganzen Stabes eher als das dehnbarere; wenn aber in dem Augenblick, wo f zum Bruch kommt, die Gesammtbelastung schon gleich oder grösser ist, als der Tragfähigkeit von $F-f$ entspricht, so muss mit f der ganze Querschnitt zugleich reissen, es kann sich also vor dem Stabbruch keine Längsnaht bilden, weil überhaupt kein Querriss vor Bruch des Stabes entsteht. War jedoch die Tragfähigkeit in $F-f$ noch nicht erreicht, so spannt sich bei der weiteren Dehnung die Einlagerung wegen ihrer Reibung an dem dehnbareren Material in $F-f$ von neuem und reisst an einer von dem ersten Riss um so weniger entfernten Stelle, je grösser diese Reibung ist. Hierdurch erkennt man auch, dass die Risse sich nach beiden Seiten vom ersten Querriss aus fortpflanzen müssen.

5. An den meisten Stäben kann man in gleicher Weise, wie das Abspringen des Zunders sich über einen Stab verbreitet, mit aufmerksamer Beobachtung beim Fliessbeginn eine netzartige Spiegelung sehen, die sehr mannigfaltig auftritt. Sie zeigt sich nur beim Beginn des Fliessens und verschwindet während der weiteren Dehnung sehr bald wieder. Diese **Netzbildung** besteht aus sehr flachen Mulden, die sich netzartig an einander reihen; das letztere ist auch die Veranlassung dafür, dass wir gerade diese Bezeichnung gewählt haben. Wie schon der Mohr, so ist auch diese Bildung schwer zu sehen; nicht nur, dass man sie niemals auf der ganzen Staboberfläche zugleich übersehen kann, sondern man bemerkt sie auch nur, wenn man einen Gegenstand auf der Staboberfläche spiegeln lässt, bei welchem Hell und Dunkel schroff neben einander wechselt. Die Tiefe der Einsenkungen ist ausserordentlich gering (nach einer näherungsweisen Berechnung aus den Spiegelungen in einem Falle = 0,002 mm), so dass es kaum möglich ist, sie durch das Gefühl festzustellen. Wir geben in Fig. 246 eine der häufiger auftretenden Formen der Netzbildung. Da der Augenblick, wo sich im Spiegelapparat die ersten Spuren einer Störung des inneren Gleichgewichtes zeigen, mit dem Beginn der Netzbildung zusammenfällt und auch weiterhin bei der Verbreitung des Netzes über den Stab die Bewegungen der Spiegel genau ebenso sind, als wenn das Vorschreiten des Fliessprocesses mit dem Netze Hand in Hand ginge, so darf man als sicher hinstellen, dass die **Netzbildung nur der sichtbare**

Fig. 246.



Netzbildung.

Ausdruck des Fliessens ist. Wenn eine solche Netzbildung z. B. über die halbe Stablänge vorgeschritten ist, so kann man an der netzigen Hälfte eine zweifellose Querschnittsverminderung um etwa 0,5 Procent feststellen. Dieser Procentsatz schwankt natürlich mit der Eisensorte. Die ersten Spuren dieser Spiegelungserscheinungen bilden sich gewöhnlich in den Hohlkehlen am Stabkopf und zwar in der Weise, wie wenn eine Flamme in das Stabinnere züngelte; bei der weiteren Ausbildung des Netzes gehen entweder die Zwischenstreifen voraus und erst dann, wenn diese mit ihren Spitzen weit genug vorgedrungen sind, läuft ein Hauptstreifen, die einzelnen Spitzen mit einander verbindend, über die ganze Breite schräg herüber. Diese Ausbreitung des Netzes ist der Bildung von Eisblumen am Fenster sehr ähnlich. Während der Zeit, von etwa $^1/_2$ Minute, die zur Bildung des Netzes über den ganzen Stab nothwendig ist, hört man ganz deutlich im Stabe ein feines Knistern, welches aufhört, wenn das Netz fertig gebildet ist. Die einzelnen Maschen des Netzes kommen sehr weit, aber auch so eng vor, dass man das ganze Netz als einen über den Stab laufenden Hauch sieht.

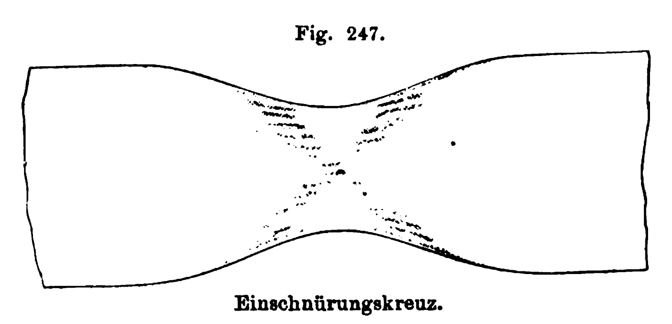
Nicht jedes Material zeigt eine Netzbildung, aber es muss als besonders kennzeichnend darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein Stab, der bereits mit Netzbildung um einen Betrag gestreckt wurde, nach neuer Schlichtung beim Erreichen der jetzt natürlich höher liegenden Fliessgrenze kein zweites Netz bildet. Danach scheint die Netzbildung doch an einen bestimmten Zustand des Eisens gebunden zu sein; hierüber müssen erst weitere Studien Klarheit bringen.

6. Einzelne Fehlstellen, die zum Theil vor dem Versuche schon etwas sichtbar sind, wie Walzschiefer oder Poren u. a., werden selbstverständlich durch den Fliessprocess noch deutlicher.

Das Aussehen und die Form der Bruchflächen.

a) Ueber die Art des Brucheintrittes lässt sich zunächst allgemein beobachten, wie bereits im dritten Abschnitt erwähnt wurde, dass bei den

Fig. 247.



Einschnürungskreuz.

meisten Materialien eine **Einschnürung** entsteht, welche sich bei gleicher Grösse (in Procenten des ursprünglichen Querschnittes ausgedrückt) über eine sehr verschiedene Länge des Stabes erstrecken kann. Bisweilen bleibt eine bereits deutliche Einschnürung zurück in ihrer weiteren Ausbildung und an einer anderen Stelle entsteht eine zweite Einschnürung, welche so weit geht, dass der Bruch hier stattfindet. Selten kommt es vor, dass der Bruch nicht an der engsten Stelle der Einschnürung, sondern nahe dabei entsteht. Bei Flachstäben ist die Einschnürung meist mit der Bildung eines Kreuzes über der engsten Stelle verbunden, welches auf den Breitseiten durch Vertiefungen nach der in Fig. 247 schraffirt angegebenen Weise gebildet wird. Dieses **Einschnürungskreuz** steht in Beziehung zu der nachfolgenden Bruchbildung.

b) Die **Trichterbildung** beruht auf der Trennung des Materials in schräg zur Stabaxe liegenden Flächen. Bei Rundstäben entsteht hierdurch wegen der Symmetrie der Spannungsverhältnisse im Bruchmoment zur Stabaxe am einen Bruchende eine trichterförmige Vertiefung, in welche natürlich das andere Ende als kegelförmig hineinpasst. Der am meisten vorkommende Fall ist nicht der **vollkommene Trichter**, wie in Fig. 248, noch eine vollkommen ebene und normal zur Stabaxe liegende Bruchfläche, wie in Fig. 249 entgegengestellt werden kann,

Fig. 248.

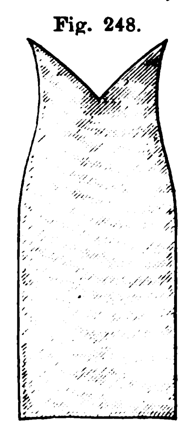


Fig. 249.

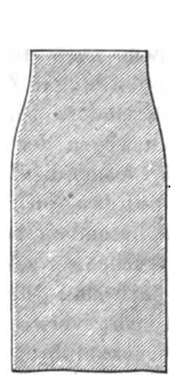
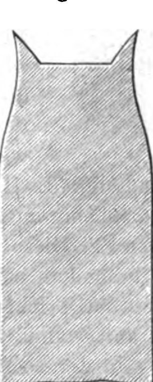


Fig. 250.



Trichterbildung.

sondern ein Mittelding zwischen diesen beiden, eine Bruchform, wie in Fig. 250, die einen ebenen Trichtergrund und einen theilweise zur Ausbildung gekommenen Trichter enthält. Wenn sich gleichzeitig, wie meist der Fall ist, eine Einschnürung gebildet hat, so achte man auf die Lage des Trichters zu derselben. Es scheint Regel zu sein, dass der Trichtergrund mit der engsten Stelle der Einschnürung zusammenfällt.

Bei Flachstäben ist die Form der Trichter, entsprechend der unsymmetrischen Querschnittsform, abweichend; doch lassen sich deutlich auch die den gezeichneten Bruchflächen für Rundstäbe (Fig. 248, 249

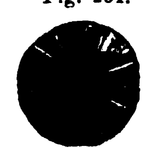
u. 250) entsprechenden Formen unterscheiden; die dritte Form (Trichter mit Grundfläche) ist wieder das häufigste Vorkommen.

Die Trichterflächen zeigen ein wesentlich anderes Aussehen, als der Trichtergrund. Der letztere ist meist feinkörnig, wobei die einzelnen Körner krystallinisch glänzen, oft auch in lauter kleine Spitzen ausgezogen sind, so dass kein Glanz, sondern ein mattes Grau sichtbar wird, während die schrägen Flächen das gleiche Aussehen zeigen, wie die glatt geschürften Bruchflächen bei Scherversuchen.

Oft liegt der Trichter unsymmetrisch zur Stabaxe; dann befindet sich aber immer an der tiefsten Stelle, von welcher der Trichter ausgeht, eine Fehlstelle irgend welcher Art. Der Durchschnitt durch die Stabaxe zeigt in der Regel den Bruchtrichter nicht als zwei gerade Linien, sondern als zwei mit der convexen Seite gegen die Stabaxe gekrümmte Linien. Dies wird jedenfalls damit zusammenhängen, dass Spannkräfte nicht bloss in der Richtung der Stabaxe auftreten, sondern auch normal zu derselben, und dass, besonders wenn Einschnürung vorhanden ist, die beiden Stabquerschnitte an den Enden der Einschnürung wie Stabköpfe an der Einspannung wirken.

An Rundstäben beobachtet man bisweilen eine sehr markirte Strahlenbildung in der Weise, dass von der Mitte aus nach dem Stabrande hin ziemlich scharfe Schneiden laufen, deren eine Fläche parallel und deren andere geneigt zur Stabaxe liegt (vergl. Fig. 251). Diese Erscheinung zeigt sich, wie auch die Trichterbildung, mit der diese Schneidenbildung in Zusammenhang gebracht werden kann, besonders bei ausgeglühten Eisensorten, wahrscheinlich wegen der dann vorhandenen grösseren Gleichmässigkeit. Hierher gehört ferner die Bildung von Rissen, welche von der Bruchfläche ausgehend in Schraubenlinien auf der Staboberfläche verlaufen [1]). Diese Risse sind besonders bei Druckversuchen und hier wieder besonders bei Schlagversuchen zu sehen.

Fig. 251.



Mit der Trichterbildung darf man jedoch nicht die bei Druckversuchen auftretende Kegelbildung verwechseln; diese ist nur auf die Reibung in der Druckfläche zurückzuführen, und man kann bei Zugversuchen höchstens den Einfluss des Stabkopfes mit ihr vergleichen.

Dass die Trichter in allen Zwischenstufen bis zu einem verschwindend kleinen Rändchen auf der Grenze der Staboberfläche mit der Bruchfläche vorkommen, ist selbstverständlich; ebenso, dass nicht immer alles von diesem Rändchen an einem Bruchende sitzt.

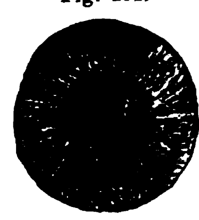
Bei solchen Materialien, wie gezogener Eisendraht, die von aussen nach innen abnehmenden Einheitswiderstand besitzen, bilden sich die Bruchtrichter aus ganz demselben Grunde leichter, aus welchem das Auftreten von Kräften normal zur Stabaxe die Trichterbildung unterstützt.

[1]) Bei sehr weichen, bildsamen Materialien, wie Kupfer, kann man solche Risse bis auf mehrere Umdrehungen verfolgen.

c) Die Kernbildung sieht man besonders an Rundstäben, und zwar als einen auf der Bruchfläche fast immer concentrisch zur Stabaxe auftretenden Kreis (vgl. Fig. 252), auf welchem das Aussehen der Bruchfläche von dem auf dem verbleibenden äusseren Ring abweicht. In der Regel ist das Gefüge in der Mitte ohne den Glanz, der durch krystallinisches Gefüge entsteht.

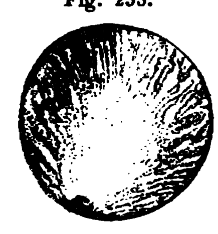
Wir sagten schon, dass dann, wenn der Stab auf der Oberfläche rauh und krispelig zu werden beginnt, die Grundmasse nach der Stabaxe hin einsinkt und die Körner zurücklässt. Es wird schliesslich, wenn die Grundmasse sehr zähe ist, nur noch so viel von derselben zwischen den mehr von der Stabaxe entfernten Körnern verbleiben, um den Zusammenhang aufrecht zu erhalten und die Hohlräume auszufüllen. Dieser Vorgang ist aber nur möglich, wenn zwischen den Körnern und der Grundmasse ein bestimmtes Raumverhältniss vorhanden ist, bei welchem erst eine grössere Dehnung eintreten muss, ehe ein Einsinken der Körner zwischen die nach der Stabaxe hin benachbarten, mehr in der Stabaxenrichtung hinter einander liegenden Körner möglich ist, denn sonst könnte sich nicht ein überschüssiger Betrag an Grundmasse nach der Stabaxe ziehen, ohne dass die Körner sich nachdrängten. Diese Ansammlung von Grundmasse in der Nähe der Axe des Stabes bildet daselbst einen weicheren Kern, der deshalb ohne Glanz ist, weil man von den Körnern weniger oder gar nichts sieht, da die Grundmasse, in einzelne Spitzen ausgezogen, im Kern allein sichtbar ist. Hierfür spricht auch das Auftreten von Bruchlinien ausserhalb des Kerns.

Fig. 252.



d) Die Bruchlinien kann man besonders an Materialien von geringer Dehnbarkeit beobachten; sie gehen strahlenförmig [1]) von den Stellen aus, wo der Bruch beginnt; ist also keine „Fehlstelle" in der Bruchfläche vorhanden, so ziehen sich die Strahlen von der Stabmitte aus; dabei hat es im grossen und ganzen den Anschein, als stellten sie sich möglichst normal gegen die Oberfläche (vgl. Fig. 253). Diese Erscheinung hängt zusammen mit der weiter unten beschriebenen Bildung muscheliger Bruchflächen und der Faltenbildung; sie ist eine nicht ganz zur Entwickelung gekommene Faltenbildung, was man deutlich sehen kann, wenn die Verhältnisse gerade günstig ausgefallen sind. Kennzeichnend ist das Auftreten der Bruchlinien stets bei harten, spröden und überhaupt weniger leicht bildsamen Materialien. Die Bildsamkeit hängt von der

Fig. 253.



[1]) Diese dürfen nicht verwechselt werden mit den oben genannten strahlenförmigen Schneiden.

Grundmasse ab; es ist deshalb erklärlich, dass bei der Kernbildung der äussere Ring sehr oft solche Bruchlinien zeigt, die radial verlaufen, weil der Bruch im Kern beginnt, und dass diese überhaupt auftreten, weil der Ring wegen der entzogenen Grundmasse seine Bildsamkeit zum Theil verloren hat. Die Bruchlinien sind weniger gut aus nächster Nähe zu sehen, da das Auge alsdann durch die Einzelheiten gestört wird. Aus einiger Entfernung (etwa 20 cm) sieht man aber, dass die Erhebungen und Vertiefungen nicht ganz regellos neben einander liegen, sondern streifig angeordnet sind. Bei der Faltenbildung ist jeder dieser Streifen auf einer Seite abgehoben und hängt nur längs der anderen noch fest, indem er sich schuppenartig auf die Bruchfläche auflegt. Bisweilen theilt sich ein solcher Streifen in zwei verschiedene Zweige, von denen der eine oder beide in andere Streifen überlaufen.

Die muschelige Bruchform ist zwar an anderen Stoffen als Eisen bedeutend besser zu finden[1]), doch ist sie auch hier deutlich genug, so dass man besonders darauf achten muss. Die Form an sich mit ihren concentrischen und radialen verzogenen Streifen ist hinreichend bekannt, sie bedarf also keiner weiteren Beschreibung. Nur sei erwähnt, dass es bis heute noch nicht gelungen ist, eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben. Man findet sie nie an sehnigen Materialien oder an solchen mit ungleichmässigem Gefüge, wie Schweisseisen, sondern immer nur an wenig bildsamen Eisensorten. Besonders sind es Schlagbiegeversuche, welche diese Bruchform neben den Bruchlinien und Faltungen sehr schön bilden. Man nahm früher an, dass die Bruchlinien den Ausdruck einer bestimmten Gefügeänderung im vollen Eisen bildeten, in derselben Weise wie das bei Dauerversuchen sich ergebende Bruchaussehen; nach Bauschinger's Untersuchungen ist dies nicht der Fall, vielmehr gehören diese Erscheinungen ausschliesslich der Bruchfläche an.

e) Die Bruchflächen bei Dauerversuchen, sowie alle im Betriebe nach tausendfältig wiederholter Belastung entstandenen Bruchflächen zeigen eine eigenthümliche Erscheinung. Es bilden sich nämlich scharf gegen einander abgegrenzt zwei Gebiete ganz verschiedenen Aussehens; das eine ist unebener und krystallinisch glänzender als das andere, welches äusserst feines Korn bei grösserer Ebenheit zeigt. Die Grenze zwischen beiden Gebieten ist eine krumme Linie, die ähnlich einer Ellipse verläuft. Der Bruch scheint immer an einer Stelle des feinkörnigen Gebietes begonnen zu haben, und dann liegt die ellipsenähnliche Grenzlinie fast immer so, dass jene Anfangsstelle für den Bruch ihren Mittelpunkt bildet. Trotz manches Versuches, eine Erklärung für dieses Aussehen zu finden, ist man noch nicht über Vermuthungen hinausgekommen. Die Ansicht, man habe es hier mit einem vor der vollständigen Trennung bis zu jener Grenze vorgedrungenen Einbruch zu thun,

---

[1]) Zum Beispiel an Glas, Pech, Gelatine und manchen Mineralien, wie Feuerstein. Vergl. auch Fig. 60, 61 und 62 auf S. 112.

der sich als Haarriss unserer Beobachtung entzogen habe, und es sei alsdann bei den weiteren Beanspruchungen das Korn an der Bruchfläche des Haarrisses durch die Bewegungen und das Aufeinanderstauchen feiner geworden, diese Ansicht scheint nicht haltbar zu sein.

f) Am Schluss dieses Abschnittes haben wir noch kurz der Fehlstellen Erwähnung zu thun. Solche Stellen sind je nach ihrer Grösse und nach der Grösse des Versuchsquerschnittes von mehr oder weniger Einfluss auf die Versuchsergebnisse und man hat darauf hin abzuschätzen, ob der Einfluss einer in der Bruchfläche sichtbaren und wesentlich von dem ganzen Aussehen derselben abweichenden Stelle einen Fehler bei der Bestimmung der Versuchsergebnisse ausmachen kann, der nicht mehr vernachlässigt werden darf. Sollte dieser Einfluss sich sichtbar und hinreichend gross erweisen, so ist diese Stelle als „Fehlstelle" zu bezeichnen. Die Trennung beginnt natürlich an dieser Stelle, deshalb ist auch die Bildung eines Trichters dann derart, dass die Fehlstelle den Grund des Trichters bildet; bei ebener Bruchfläche dagegen laufen die Bruchlinien dann nicht von der Mitte des Rundstabes, sondern von jener Fehlstelle aus. Ohne auf die Beschreibung der einzelnen Arten solcher störender Einlagerungen einzugehen, mögen als Formen die Schlackennester, Blasen und Hohlräume, ferner kreisrunde, glänzende Flecke mit feinen Radialstrahlen genannt werden. Hierher gehören auch die unter den Oberflächenfiguren erwähnten Längsstreifen geringerer Dehnbarkeit, welche einem Versuchsstabe eingelagert sein können und welche, wenn sie an der Oberfläche liegen, sich als Längsnähte zeigen. Dieselben münden an der Bruchfläche als Fehlstelle aus.

Besondere physikalische Beobachtungen.

Es soll unter dieser Ueberschrift noch derjenigen Beobachtungen Erwähnung gethan werden, die zwar rein physikalischer Natur sind, aber aus mancherlei praktischen Gesichtspunkten nicht übergangen werden dürfen.

Bei schneller Ausführung eines Versuches mit sehr bildsamem Material erhitzt sich der Probestab und zwar um so mehr, je schneller der Bruch herbeigeführt wird. Ferner ändert sich die elektrische Leitungsfähigkeit, wenn das Material zum Fliessen gebracht wird, wie man aus Versuchen mit Drähten weiss. Ausserdem wird das magnetische Verhalten wesentlich geändert.

Was die Erhitzung betrifft, so darf man behaupten, dass sie keinesfalls so hoch steigen kann, um von wesentlichem Einfluss auf die Festigkeitswerthe zu sein, auch dann nicht, wenn der Versuch in der denkbar raschesten Weise vor sich geht [1]). Die Versuche mit erhitztem Eisen

[1]) Abgesehen von Schlagversuchen.

haben gezeigt, dass merkliche Veränderungen, seien es nun Zunahmen oder Abnahmen, erst bei höheren Hitzegraden in Frage kommen, als hier auftreten. Experimentelle Bestimmungen der Temperaturerhöhung haben bisher nur in vereinzelten Fällen stattgefunden, so dass von einer Beschreibung abgesehen werden kann.

Die Aenderung des magnetischen Verhaltens wurde in zahlreichen Beobachtungen durch den Verfasser untersucht. Es wurde eine Magnetnadel in feste Verbindung mit dem bewegten Stabkopf eines dem Zerreissversuche unterworfenen Stabes in der Weise gebracht, dass sie neben dem Stabe lag und ihre Drehungsebene die Stabaxe schnitt. Hierbei zeigte sich, dass jede Eisensorte durch Belastung magnetisch wird, so dass der nach Nord liegende Kopf vom Erdnorden angezogen wird. In derselben Weise ist jedes Bruchstück seiner Lage in der Maschine gemäss nach dem Bruch für sich magnetisch, gewöhnlich viel stärker als der ganze Stab war, wobei der Schlag im Augenblick der Trennung von Einfluss sein mag. Die Magnetisirung geschieht bereits vor Beginn bleibender Dehnungen, erfährt jedoch mit dem Fliessen eine bedeutende Vergrösserung. Der so erzielte Magnetismus ist auf jeder Belastungsstufe zum Theil temporär, zum Theil remanent. Während des Fliessbeginnes ist jeder Fliessbereich einem Magneten zu vergleichen, welcher dieselbe Polarität hat, die der ganze Stab besitzt, nachdem er bis zum Bruch belastet wurde. Die magnetischen Intensitäten sind beim weiteren Verlauf der Stabbelastung ziemlich genau den Dehnungen proportional.

FÜNFTER ABSCHNITT.

ANWENDUNG

DER

PRÜFUNGS-METHODEN.

Allgemeines.

Die Materialien sollen auf diejenige Festigkeit erprobt werden, auf welche sie bei ihrer Verwendung statisch beansprucht sind.

Solche Materialien, welche bei ihrer Verwendung durch Stösse beansprucht werden, müssen zur vollständigen Feststellung ihrer Beschaffenheit ausserdem durch Schlagproben geprüft werden.

Die einzelnen Vorschriften sind ausserordentlich mannigfaltig und weichen zum Theil sehr von einander ab; es wäre unmöglich, durch einen Auszug aus allen jetzt noch in Anwendung befindlichen Lieferungsbedingungen und Vorschriften das Einheitliche und sich gegenseitig nicht Widersprechende herauszugreifen und so die durchschnittlichen Anforderungen und Prüfungsmethoden für die einzelnen Eisensorten zusammenzustellen; es ist dies aber auch unnöthig. Ueber die zu fordernden Festigkeitsverhältnisse soll der Ingenieur in jedem gegebenen Falle entscheiden. Wir beabsichtigen nur noch zusammenzustellen, welche von den Prüfungsmethoden, die im dritten Abschnitte geschildert wurden, bei den einzelnen Eisensorten hauptsächlich in Betracht kommen, und welche Gesichtspunkte noch zu beachten sind, die sich auf die besonderen Eigenthümlichkeiten des betreffenden Materials beziehen.

a) Gusseisen.

1. Die Probestücke erhalten die Form von prismatischen Stäben von 110 cm Länge (100 cm Gebrauchslänge) mit quadratischem Querschnitt von 3,0 cm Seite.

2. Die Probestücke sind in horizontaler Lage zu giessen. Der Einguss erfolgt gleichzeitig durch zwei in den Dritteln der Stablänge seitlich angebrachte Gusslöcher. Wenn die Probestücke anders gegossen wurden, ist die Art und Weise, wie solches geschehen, genau anzugeben.

3. Der Druck soll bei der unter 2. vorgeschriebenen Gussweise 15 cm Gusseisensäule betragen.

4. Der Abguss erfolgt in getrockneten Sandformen.

5. Bei der Probe werden bestimmt:
   a) Die Biegungsfestigkeit und die Biegungsarbeit bis zum Bruch an drei solchen Probestangen.
   b) Die Zugfestigkeit an Probestücken, die aus den bei a) erhaltenen Bruchstücken in Gestalt von Rundstäben mit 20 mm Durchmesser und 200 mm Gebrauchslänge hergestellt werden, und zwar zwei aus jeder der drei Stangen.
   c) Die Druckfestigkeit an Würfeln mit 3,0 cm Kantenlänge, ebenfalls aus den bei a) erhaltenen Bruchstücken, und zwar aus zweien von jeder Stange. Der Druck erfolgt dabei parallel zur Stangenlänge.

6. Die Stäbe für die Biegung und die Würfel zur Bestimmung der Druckfestigkeit behalten die Gusshaut.

7. Besondere Gegenstände aus Gusseisen, wie die Auflager von Brücken, Wasserleitungsröhren u. dergl., sind besonderen, ihrem Verwendungszwecke entsprechenden Proben (z. B. Röhren inneren Wasserdruckproben unter Erschütterungen durch Klopfen mit dem Hammer) zu unterwerfen.

b) Schweisseisen und Flusseisen.

I. Eisenbahnmaterialien.

Eisenbahnschienen.

1. Dieselben sind jedenfalls der Schlagprobe zu unterwerfen.
2. Wenn weitere Aufklärungen über die Beschaffenheit des Materials gewünscht werden, ist die Probe auf Zugfestigkeit oder die Zerreissprobe vorzunehmen.
3. Endlich sollten die Schienen noch der Biegeprobe (mit ruhender Belastung) unterworfen werden und zwar nach zwei Richtungen hin zur Erprobung der Elastizität auf bleibende Durchbiegung und zur Erprobung der Biegungsfähigkeit mit grösseren Belastungen über der Elastizitätsgrenze.
4. Bei der Probe der Schienen auf Zerreissen sollen die Probestücke als Flachstäbe den äussersten Faserschichten der Schiene entnommen werden.

Axen.

1. Dieselben sind sowohl in ihrer Mitte als an ihren Stumpen durch die Schlagprobe zu prüfen.
2. Wie bei den Schienen.
3. Wie bei den Schienen.

Radreifen.

1. Wie bei den Schienen und Axen.
2. Wie bei den Schienen und Axen.

II. Brückenbaumaterialien.

Schweisseisen.

1. Zerreissprobe.
2. Biegeprobe und zwar mit ruhender Belastung (Pressung) mittelst langsam wirkender maschineller Vorrichtung im kalten sowohl als auch im warmen Zustande um einen Dorn von 25 mm constantem Durchmesser.

Flusseisen.

1. Zerreissprobe.
2. Biegeprobe, wie für Schweisseisen.
   Die Schweiss- und Härteprobe sind unnöthig, weil im Brückenbau das Schweissen und Härten nicht vorkommt, oder doch zu vermeiden ist. Bei Auflagerplatten u. a. wird zwar grosse Härte verlangt, aber für solche sind dann besondere Vorschriften zu machen.

III. Kesselbaumaterialien.

Schweisseisen.

a) Für Bleche.
   1. Zerreissprobe.
   2. Biegeprobe.
   3. Schmied- und Lochprobe.
b) Für Winkeleisen.
   Schmied- und Lochprobe.
c) Für Nieteisen.
   1. Zerreissprobe.
   2. Biegeprobe.
   3. Schmiedprobe.

Flusseisen (Birnen- und Flammofenproducte).

1. Zerreissprobe.
2. Biegeprobe im kalten und rothwarmen Zustande.
   Für Bleche von mehr als 6 mm Dicke um einen Dorn von 25 mm Durchmesser bis zu einem bestimmten Winkel.
3. Härtebiegeprobe (bei Materialien von nur 38 bis 42 kg pro qmm Zerreissfestigkeit und 20 Proc. Dehnung wird diese Probe fast immer bestanden).
4. Schmiedprobe (Ausbreitprobe im rothwarmen Zustande).
5. Schweissprobe.

IV. Schiffbaumaterialien.

Schweisseisen (Bleche und Platten, Winkeleisen, Formstäbe und Nieteneisen).

1. Zerreissprobe.
2. Biegeprobe im kalten Zustande.
3. Biegeprobe im rothwarmen Zustande oder Schmiedprobe.

Flusseisen (Bleche u. s. w. wie bei Schweisseisen).

1., 2. und 3. Wie bei Schweisseisen.
4. Härteprobe und Härtebiegeprobe.
5. Schweissprobe.
Bei den Biegeproben soll der Durchmesser des Dornes sich nach der Blechdicke richten.

V. Drahtmaterialien.

1. Zerreissprobe.
2. Verwindungsprobe (mittelst Maschinen).
3. Umbiegungsprobe (Hin- und Herbiegen, maschinell um Dorn von 5 mm Durchmesser).

VI. Drahtseile.

1. Zerreissprobe.
2. Zerreissschlagprobe.

Beispiel.

Die jetzt meist gebräuchlichen, praktischen, ziffernmässigen Vorschriften für die Lieferungsbedingungen von Eisen finden sich von dem Verein deutscher Eisenhüttenleute [1]) zusammengestellt.

Wir wollen als Beispiel für die Untersuchung einer Eisensorte den Fall annehmen, dass es sich um Lieferung von Eisenbahnschienen aus Flusseisen handle.

1. Die Prüfung kann hier zunächst auf die Schienen als Ganzes erstreckt werden; dann sind Stücke von 1,2 m Länge kalt abzuschneiden und im Normalschlagwerk mit 1 m Spannweite auf Biegung zu prüfen. Man führe über jeden Versuch ein Protokoll der nachstehenden Art:

Schlagversuch mit einer Eisenbahnschiene.

Ort der Prüfung: Versuchsanstalt in X.
Material: Flusseisen.
Bezeichnung des Stückes: B. II.
Fallgewicht: 500 kg. Fallhöhe: 1 m. Spannweite: 1 m.
Profilform: Höhe: 130 mm. Kopfbreite: 60 mm.
Fussbreite: 100 „

---

[1]) Vorschriften für Lieferungen von Eisen und Stahl, aufgestellt vom Verein deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf 1889.

Ganze Länge: 1,2 m. Gewicht des Stückes: 50 kg.
Temperatur: 17° C. Zeit: 18. Mai 1889 von 11 Uhr 5 Min.
bis 12 „ 20 „
Bemerkungen: Schlag auf den Kopf. Beobachter: Y.

Schlag Nr.	Gesammte Schlag-arbeit mkg	Durchbiegung im Ganzen mm	Durchbiegung pro Schlag mm	Aenderung des Mittelquerschnitts Höhe mm	Breite Kopf mm	Breite Fuss mm	Bemerkungen
1	500	4,2	4,2	129,1	61,2	98,4	Zunder in Segmenten abgesprungen
2	1000	8,1	3,9	128,2	62,1	96,1	Steg etwas ausgebogen
3	1500	12,0	3,9	127,4	63,0	94,3	Etwas windschief im Ganzen
4	2000	15,4	3,4	127,0	63,9	92,0	Stark windschief

u. s. f. bis zum Bruch, bezw. bis zu einer solchen Formänderung, die eine Fortsetzung des Versuchs unmöglich macht.

Nachdem die Schienen bei diesen Versuchen hinreichende Sicherheit gegen solche Schläge gezeigt haben, wobei hier erwähnt sein mag, dass die Stösse im Betriebe bedeutend geringer sind, müssen sie noch der Probe auf Biegungsfähigkeit und der dabei messbar zur Geltung kommenden Elastizität unterworfen werden. Hierzu benutzt man wiederum Stücke von 1,2 m Länge, die kalt abgetrennt werden.

Das Protokoll über einen solchen Versuch folgt hier:

Biegungsversuch mit einer Eisenbahnschiene.

Ort der Prüfung: Versuchsanstalt in X.
Material: Flusseisen. Maschine: Werder.
Bezeichnung des Stückes: B. III. Spannweite: 1 m.
Profilform: Höhe: 130 mm Messapparat: C.
Kopfbreite: 60 „
Fussbreite: 100 „
Ganze Länge: 1,2 m. Gewicht des Stückes: 50 kg.
Temperatur: 17° C. Zeit: 18. Mai 1889 von 1 Uhr 50 Min.
bis 2 „ 46 „
Bemerkungen: Druck auf den Kopf. Beobachter: Y.

Zeit		Belastung in kg	Ablesungen [1]) am Messapparat			Durch-biegungen in mm	Unter-schiede in mm	Bemerkungen
Uhr	Min.							
1	50	1 000	—	—	—	0,00	0,00	
	52	2 000	—	—	—	1,01	1,01	
	54	1 000	—	—	—	0,03		
	56	2 000	—	—	—	1,01		
	58	3 000	—	—	—	2,01	1,00	
2	0	1 000	—	—	—	0,06		
	2	3 000	—	—	—	2,01		
	4	4 000	—	—	—	3,00	0,99	
	6	1 000	—	—	—	0,13		
	8	4 000	—	—	—	3,00		
	10	5 000	—	—	—	4,01	1,01	
	12	1 000	—	—	—	0,19		
	14	5 060	—	—	—	4,01		
	16	6 000	—	—	—	5,02	1,01	
	18	1 000	—	—	—	0,25		0,25 mm bleibend. Elastizitätsgrenze
	20	6 000	—	—	—	5,03		
	22	7 000	—	—	—	6,04	1,01	
	24	8 000	—	—	—	7,06	1,02	
	26	9 000	—	—	—	8,08	1,02	
	28	10 000	—	—	—	10,00	1,92	Bieggrenze, Feinmessapparat abgenommen
	30	11 000	—	—	—	12,1	2,1	
	32	12 000	—	—	—	14,5	2,4	
	34	14 000	—	—	—	19,0	4,5	
	36	16 000	—	—	—	25,0	6,0	
	38	18 000	—	—	—	32,7	7,7	
	40	20 000	—	—	—	40,0	7,3	
	42	22 000	—	—	—	49,0	9,0	
	44	24 000	—	—	—	59,0	10,0	
	46	26 000	—	—	—	71,8	12,8	Windschief

Versuch unterbrochen, ein Bruch ist an keiner Stelle sichtbar.

Auf Grund der so ausgeführten Versuche ergiebt sich je ein Mittelwerth für:

die Spannung in der äussersten Faser,
„ „ an der Elastizitätsgrenze,
„ „ an der Bieggrenze,
„ „ an der Bruchgrenze (beim Aufhören der Biegung),
den Elastizitätsmodul,
die Formänderungsarbeit bis Bruch.

Die Spannungen ergiebt die Formel $\sigma = \frac{M}{W}$, den Modul die Formel $\varepsilon = \frac{1}{48} \frac{P.l^3}{f.J}$, beide Formeln sind bereits bekannt; die Arbeit erhält man aus den aufzuzeichnenden Diagrammen. Weiteres ergeben die **Ganzproben** nicht.

[1]) Diese Spalte schwankt je nach der Art, wie die Biegungen gemessen werden.

2. Die Prüfung des Schienenmaterials wird man so ausführen, dass man Stäbe für Zerreissproben aus Kopf, Steg und Fuss kalt herausarbeitet, und zwar möglichst so, dass die Schienenoberfläche, an welcher die Blasen ihren Sitz haben, in den Stäben erhalten bleibt.

Ueber die Zerreissversuche führe man Protokolle der folgenden Art:

Zerreissversuch mit einem Flachstabe.

Ort der Prüfung: Versuchsanstalt in X. Maschine: Emery.
Material: Flusseisen. Messapparat: B.
Entnahme des Stückes: aus dem Kopf.
Bezeichnung: A. 3. Form des Stabes: Ganze Länge: 400 mm.
Messlänge: 150 mm. Versuchslänge: 200 „
Temperatur: 18° C. Querschnitt: Breite: 40,1 „ Dicke: 10,2 „
Zeit: 16. April 1889 von 2 Uhr 5 Min. bis 3 Uhr 10 Min.
Bemerkungen: Fein geschlichtete Oberfläche.
Beobachter: Y.

Zeit		Belastung in		Ablesungen		Dehnung		Dehnungs-differenzen	Bemerkungen
Uhr	Min.	kg	kg/mm²	links	rechts	insgesammt mm	in Proc.	1/1000 mm	
2	5	1 000	2,4	10,00	10,00	0,0000	0	0	
	7	2 000		11,04	11,06	0,0210		210	
	9	3 000		12,08	12,12	0,0420		210	
	11	4 000		13,10	13,21	0,0631		211	
	13	5 000		14,11	14,29	0,0840		209	
	15	6 000		15,12	15,40	0,1052		212	
	17	7 000		16,15	16,45	0,1260		208	
	19	8 000		17,25	17,45	0,1470		210	
	21	9 000	21,6	18,30	18,50	0,1680	0,112	210	Proportionalitätsgrenze
	23	10 000		19,40	19,50	0,1898		218	
	25	11 000		20,51	20,97	0,2148		250	
	27	11 250	27,0						Fliessgrenze (Streckgr.)
2	29	12 000	Apparat abgenommen			2,3			Das Fliessen beginnt mit Netzbldg. (weitm.)
		13 000				5,1			Krispelig
		14 000				8,2			
		15 000				12,8			Längsnaht öffnet sich
		16 000				18,3			
		17 000				28,7			Einschnürung beginnt
		17 250	41,4			32,0			
		17,25	Tonnen Bruchlast						

Bemerkung: Von der Fliessgrenze bis Bruch mit 1 Proc. in der Minute gedehnt. Bruch mit Trichterbildung, Trichtergrund glitzernd, übrigens mattgrau, sehnig. Innerhalb der Messlänge. Bruchquerschnitt besitzt 40 Proc. Einschnürung. Bruchdehnung auf 150 mm zwischen den Marken 24 Proc. Bruchdehnung auf 50 mm nach beiden Seiten 25 Proc. Bruchdehnung auf 100 mm nach beiden Seiten 20 Proc.

Hiernach beträgt:

1. Die Festigkeitsziffer = 41,4.
2. Die Bildsamkeitsziffer (Zähigkeits- oder Dehnungsziffer) 25.
3. Die Härteziffer 27,0.
4. Die Elastizitätsziffer ist nicht erhoben, da die häufigen Entlastungen zu lange aufgehalten hätten.

Die weitere Untersuchung des Materials enthält die technologischen Proben.

1. Die Schweissprobe möge an einem Stabe von 400 × 10 mm² Querschnitt ausgeführt werden, hätte dieser 14,0 Tonnen Bruchlast gehabt, so wären durch das Schweissen 18,8 Proc. der Festigkeit verloren gegangen. Es seien von zehn ausgeführten Schweissungen nur zwei misslungen; danach dürfte das Material als gut schweissbar bezeichnet werden.

2. Die Schmiedprobe werde als Ausbreite-, Faltungs-, Stauch- und Lochprobe ausgeführt.

Ferner möge die

Kaltbiegeprobe,
Warmbiegeprobe,
Härteprobe und
Härtungsbiegeprobe

ausgeführt werden.

Diese Proben geben insgesammt vollkommen ausreichende Grundlage zu einer näherungsweisen Beurtheilung der Bearbeitungsfähigkeit.

VORREDE ZUR ZWEITEN LIEFERUNG.

Die zweite Lieferung des ersten Bandes der Eisenhüttenkunde setzt das die Prüfung des Eisens umfassende zweite Buch fort und umfasst die Lehre von der chemischen und von der mikroskopischen Untersuchung, mithin den zweiten und dritten Hauptabschnitt.

In dem chemischen Theile, der Eisenprobirkunst, sind im wesentlichen nur diejenigen Untersuchungsarten mitgetheilt worden, welche sich auf Eisenhüttenwerken im Gebrauch finden oder deren Anwendung sich dort empfehlen würde. Manche der gebräuchlichen Methoden sind nicht genau, andere nicht zweckmässig, viele lassen sich trotzdem für bestimmte Zwecke oder unter besonders eingeübten Händen sehr wohl gebrauchen. Aus diesen Gründen ist überall versucht, eine zuverlässige Kritik zu üben, welche sich auf Versuche in dem von mir geleiteten Laboratorium für Eisenprobirkunst in der Königl. Bergakademie stützt. Bei der Beschreibung der Ausführung der einzelnen Verfahren konnte es nicht ausbleiben, dass sich verschiedene Einrichtungen, Handgriffe und Reactionsfolgen vorfinden, welche sich hier ausgebildet oder eingebürgert haben, ohne dass es möglich war, jedesmal denjenigen zu kennen oder zu nennen, der den Gegenstand zuerst veröffentlicht hat. Manches ist bei uns schon Jahre lang im Gebrauch gewesen, ohne dass besonderer Werth darauf gelegt wurde, dann erst durch Andere, welche der Sache eine grössere Wichtigkeit beilegten, mitgetheilt worden. Besonders benutzt sind: Blair, Chemical analysis of Iron, jetzt auch deutsch von Rürup; Post, Chem. techn. Analyse; Fresenius, Qualitative und quantitative

Analyse; Kerl, Probirkunst und Fortschritte derselben; Jüptner von Jonstorff, Handbuch für Eisenhüttenchemiker; Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl.

Die Correctur ist von meinem Assistenten, Herrn Dr. Pufahl, der nicht nur als ausgezeichneter Analytiker in weiten Kreisen bekannt ist, sondern auf dessen Wirksamkeit zum grossen Theile auch die günstige Entwickelung des Berliner Eisenprobirlaboratoriums beruht, sorgfältig gelesen, und ich benutze diese Stelle, ihm hierfür meinen Dank auszusprechen.

Die dritte Lieferung wird das dritte Buch bringen und damit den ersten Band des Werkes, die allgemeine Eisenhüttenkunde, abschliessen.

Berlin, im December 1892.

Dr. H. Wedding.

INHALTSVERZEICHNISS

DER

ZWEITEN LIEFERUNG DES ERSTEN BANDES.

Zweites Buch.

Die Prüfung des Eisens.
(Fortsetzung.)

II. Die Eisenprobirkunst oder die Wege zur chemischen Prüfung des Eisens.

Erster Abschnitt.

Das Eisen als Element.

Zweiter Abschnitt.

Die Bestandtheile des technisch verwertheten metallischen Eisens.

Dritter Abschnitt.

Die Bestandtheile der Eisenerze, der Zuschläge und Ofenfutter-Stoffe, der Schlacke, der festen Brennstoffe. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes und die Untersuchung der Ofengase.

III. Die Untersuchung des Kleingefüges durch das Mikroskop.

II.

DIE EISENPROBIRKUNST

ODER DIE

WEGE ZUR CHEMISCHEN PRÜFUNG DES EISENS.

EINLEITUNG.

In dem nachstehenden zweiten Hauptabschnitte des zweiten Buches werden die Wege angegeben, auf denen die Gegenwart von Eisen überhaupt und auf denen die Menge des vorhandenen Eisens festgestellt werden kann, ferner die Methoden, welche Beschaffenheit und Menge der mit dem Eisen gemengten, legirten oder chemisch verbundenen Stoffe erkennen lassen.

Unter den zahlreichen Hülfsmitteln, welche für alle diese Fälle bisher ermittelt worden sind, werden nur diejenigen ausführlich mitgetheilt werden, welche sich für das Laboratorium des Eisenhüttenmannes eigenen. Die Anforderungen können allerdings auch hier sehr verschieden sein, je nachdem es darauf ankommt, den Gehalt an Eisen oder den Gehalt an anderen Elementen in einem Stoffe so genau als möglich, bis zu einem bestimmten Grade genau oder unter Beobachtung der Fehlergrenzen in so kurzer Zeit als möglich zu ermitteln.

Man pflegt diejenigen Arbeiten, welche dazu dienen, das Eisen oder mit demselben verbundene Stoffe mit einem für die Praxis ausreichenden Grade von Genauigkeit in so kurzer Zeit zu bestimmen, dass danach der Betrieb einer Eisenhütte fortlaufend geleitet werden kann, Eisenprobirkunst zu nennen, zum Unterschiede von der quantitativen Analyse, bei welcher die Zeit der Regel nach keine Rolle spielt. Indessen ist die Eisenprobirkunst doch nur ein Theil der quantitativen Analyse, aus welcher sie diejenigen Methoden herauszieht und unter Benutzung möglichst zweckentsprechender Handgriffe und Geräthe so ausbildet, dass das Ziel einer kurzen und einfachen Arbeit erreicht wird.

Bedingung für eine jede brauchbare Methode der Eisenprobirkunst bleibt stets, dass die Fehlergrenzen genau bekannt seien.

Wenn z. B. der Eisenhüttenmann ein Eisenerz ankaufen will, in welchem nur ganze Procente von Eisen bezahlt zu werden brauchen, so genügt es, wenn die angewandte Eisenbestimmungsmethode Fehler von höchstens einem halben Procente begeht, unbrauchbar dagegen würde eine Methode sein, deren mögliche Fehler 0,5 Proc. überschreiten, oder bei welcher die Höhe der Fehler unbekannt ist; wenn bei der Dar-

stellung von Flusseisen im Flammofen ein Eisen von weniger als 0,1 Proc. Schwefel verlangt wird, so genügt es, wenn mit einer Methode, deren Fehlergrenze 0,01 Proc. ist, 0,09 Proc. oder weniger gefunden werden, während es für den vorliegenden Fall gleichgültig ist, zu wissen, ob der Schwefelgehalt 0,09, 0,08, 0,07 oder noch niedriger war.

Auch wirkliche Fehler, welche in der Art der Methode liegen, haben zuweilen keinen nachtheiligen Einfluss, wenn ihre verhältnissmässige Grösse bekannt ist. Wenn z. B. in einem Eisen der Phosphorgehalt dem Zwecke desselben entsprechend niedrig genug war, so genügt es, festzustellen, dass in einer anderen Probe nicht mehr Phosphor enthalten ist, gleichgültig, wie hoch der absolute Gehalt sein mag.

In diesem Buche sollen allerdings in erster Linie diejenigen Methoden beschrieben werden, welche sich auf die Pobirung des technisch verwertheten metallischen Eisens beziehen; jedoch wird der Zusammengehörigkeit wegen im Anschlusse die Untersuchung von Erzen und anderen eisenhaltigen Materialien (z. B. Eisenschlacken und Gichtstaub) ebenfalls behandelt und die Angabe der Proben auch auf solche Substanzen ausgedehnt, welche im Eisenhüttenwesen gebraucht werden, wenngleich sie eisenfrei sind, wie Zuschläge (Kalkstein u. s. w.) und Verbrennungsgase.

ERSTER ABSCHNITT.

DAS EISEN ALS ELEMENT.

I. Chemisches Verhalten des Eisens.

Das metallische Eisen ist im reinen Zustande weissgrau; es durchläuft indessen je nach der Art und Menge der Verunreinigungen alle Farben von weiss durch grau bis schwarz, öfters mit Tönen nach gelb und tombakfarben, doch auch nach blau und veilfarben. War es bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gewesen, so ist es mit einer gelben oder alle Tönungen von gild [1]) bis roth durchlaufenden Rostschicht bedeckt; unter Wasser gerostetes Eisen zeigt, frisch an die Luft gebracht, einen grünschwarzen Ueberzug; war es im glühenden Zustande mit Luft oder Wasser in Berührung gewesen, so ist es mit einer blauen bis blauschwarzen Haut überzogen.

Eisen, auch kohlenstoffhaltiges Eisen, welches nicht durch erhebliche Mengen anderer Elemente verunreinigt ist, wird leicht vom Magneten angezogen. Diese Eigenschaft prüft man an einer leicht beweglichen Magnetnadel.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung. Ist das Eisen kohlenstoffhaltig, so wird der Regel nach der Wasserstoff durch Beimengung von Kohlenwasserstoffen stinkend. Die Lösungen enthalten Ferroverbindungen (Oxydulsalze) [2]).

Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen in der Kälte unter Stickoxydulentwickelung, in der Wärme unter Stickoxydentwickelung. Aus kohlehaltigem Eisen entweicht hierbei noch etwas Kohlensäure und es bleibt eine braune, humusartige Substanz, wenn Grafit zugegen war, auch dieser zurück. Die Lösungen enthalten bei der Lösung in der Kälte die Ferro-(Oxydul-), in der Wärme die Ferri-(Oxyd-)verbindung.

Schwefelwasserstoff scheidet aus stark sauren Lösungen von Ferroverbindungen nichts, aus solchen von Ferriverbindungen Schwefel aus.

Schwefelammonium fällt aus neutralen und alkalischen Ferro-

---

[1]) Die deutschen Worte „gild" und „veil" oder „veilfarben" werden anstatt der Fremdwörter „orange" und „violett" gebraucht.

[2]) Im folgenden werden die Bezeichnungen einerseits Ferro- und Oxydulsalze, andererseits Ferri- und Oxydsalze gleichbedeutend gebraucht werden.

und Ferrilösungen schwarzes Schwefeleisen; bei grosser Verdünnung entsteht in Ferrilösungen nur eine schwarzgrüne Färbung.

Kali und Ammoniak bewirken in Ferrolösungen einen anfangs weiss, dann durch Sauerstoffaufnahme schmutziggrün, zuletzt rothbraun erscheinenden Niederschlag von Ferrohydroxyd (Eisenoxydulhydrat) $= Fe(OH)_2$, in Ferrilösungen einen rothbraunen von Ferrihydroxyd (Eisenoxydhydrat) $= Fe_2(OH)_6$.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) erzeugt in Ferrolösungen einen weissen Niederschlag von Ferrocyaneisenkalium $= FeK_2FeCy_6$, der nur bei Luftzutritt blau wird, in Ferrilösungen dagegen, auch bei sehr starker Verdünnung, einen schön blauen Niederschlag von Ferricyaneisenkalium (Berlinerblau).

Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz) erzeugt dagegen in Ferrolösungen einen blauen Niederschlag von Ferricyaneisenkalium, in Ferrilösungen dagegen keinen Niederschlag, sondern bewirkt hier nur eine rothbraune Färbung.

Rhodankalium (Schwefelcyankalium) verändert Ferrolösungen nicht, färbt dagegen Ferrilösungen unter Bildung von Eisenrhodanid blutroth.

Eisenoxyd (auch Eisen unter Luftzutritt), in Borax vor dem Löthrohre gelöst, färbt je nach der Menge die Perle in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelroth, während dieselbe Perle nach dem Erkalten farblos bis dunkelgelb erscheint; in der Reductionsflamme wird die Perle dagegen flaschengrün (gelbgrün).

Die Stärke der Färbungen hängt von dem Sättigungsgrade der Perle mit Eisen und von der Temperatur ab.

Passiver Zustand des Eisens.

Während die Lösung des Eisens mit Salpetersäure von 0,20 specif. Gewicht keine Schwierigkeiten macht, so zeigen sich eigenthümliche Umstände, wenn die Säure etwas stärker gewählt wird oder das Eisen vorher in eine solche stärkere Säure eingetaucht worden war.

Eisen löst sich sehr schnell in Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,384; wenn aber die Flüssigkeit sich ihrer Sättigung nähert, so wird das Metall glänzend, und, wie man zu sagen pflegt, passiv, d. h. es findet ferner keine Einwirkung mehr darauf statt. Man kann es herausnehmen und in Säure von geringerem specifischen Gewicht werfen, ohne dass Gasentwickelung stattfindet; wird es aber in Berührung mit einem anderen Stück Eisen in die Säure getaucht, so wird es sofort, wie im Anfange, angegriffen. Wenn es jetzt herausgezogen und in eine Lösung von Ferrinitrat gelegt wird, so erhält es nach wenigen Augenblicken seine Passivität wieder. Scheurer-Kestner wies nach, dass die Passivität des

Eisens nicht vom grösseren oder geringeren Grade der Sättigung der Säure abhänge. Schönbein stellte fest, dass Eisen, welches durch rauchende Salpetersäure passiv gemacht war, diese letztere Eigenschaft selbst dann noch beibehält, wenn es der Luft mehrere Stunden, ja Tage lang ausgesetzt worden ist; und Buff gab an, dass es seine Passivität verliere, wenn alle Säure abgewaschen werde. Eisendraht, welcher in kalter Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht passiv ist, entwickelt Gas bei einer Temperatur nahe an 80° C. [1]).

Der passive Zustand des Eisens kann hervorgerufen werden:

1. durch Eintauchen in Salpetersäure von 1,48 specif. Gewicht. Das Eisen bleibt dann auch bei der Behandlung mit verdünnter Säure so lange passiv, als letztere nicht auf 1 Vol. mehr als 18 Vol. Wasser enthält;

2. durch Eintauchen in rauchende Salpetersäure, salpetrige Säure enthaltende Schwefelsäure, concentrirte Schwefelsäure, in welcher kleine Mengen von Kaliumchlorat oder Kaliumjodat gelöst waren;

3. durch oberflächliche Oxydation an der Luft oder in Sauerstoffgas;

4. durch auf einander folgendes Eintauchen eines Platindrahtes und des damit ausserhalb der Säure verbundenen Eisendrahtes, oder durch gleiches Verfahren mit einem bereits passiven und einem noch nicht passiven Eisendrahte.

Die Passivität des Eisens zeigt sich nicht nur gegen Salpetersäure, sondern auch gegen manche Salzlösungen.

Passives Eisen reducirt Kupfer nicht aus einer Lösung von Kupfersulfat, da es sich negativ gegen Kupfer verhält, während das active Eisen positiv ist.

Man hält den passiven Zustand des Eisens für eine Folge einer ganz dünnen Oxyd- oder Oxydoxydulschicht, welche das Eisen überzogen hat und die stark elektronegativ gegenüber Kupfer und gewöhnlichem Eisen ist [2]). Sauerstofffreier Wasserstoff macht daher Eisen nicht passiv.

Die verschiedenen Eisenarten zeigen von einander abweichende Neigung zur Passivität. Am meisten scheint gehärteter Stahl dazu zu neigen, ebenso ein fein ausgezogener Draht mit dichter Oberfläche.

Die Passivität des Eisens wird ausser zu galvanischen Zwecken (Verwendung des passiven Eisens statt Platin) in der Praxis zu chemischen Zwecken benutzt. Man kann Salpetersäure und Schwefelsäure in eisernen Gefässen versenden, wenn der Luftzutritt ausgeschlossen wird und wenn sie hinreichend concentrirt sind (Kammersäure, Salpetersäure über 1,4 specif. Gewicht), man kann ferner chemische Processe mit solchen Säuren in eisernen Gefässen ausführen, ohne dass letztere angegriffen werden (Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz und Schwefelsäure, Concen-

---

[1]) Gmelin, Handb. 1, 355 bis 362, wo alle bis 1848 veröffentlichten Thatsachen über diesen Punkt gesammelt sind. — [2]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie (Michaelis) 1889, IV. Abthl., S. 902.



tration von Schwefelsäure); dagegen können flüssige schweflige Säure und Kohlensäure im wasserfreien Zustande in eisernen Gefässen versendet werden, weil sie überhaupt Eisen nicht angreifen. Bei der schwefligen Säure kann sich allerdings nach Ablass der Säure in dem Gefässe bei Zutritt feuchter Luft verdünnte Schwefelsäure bilden, die die Wandungen angreift, bei Kohlensäure ist dies nicht zu fürchten, wenngleich Kohlensäuregehalt in feuchter Luft das Rosten des Eisens befördert.

II. Nachweis von Eisen in Legirungen.

Eisenähnliche, dabei eisenfreie Legirungen kommen oft vor, es ist deshalb nöthig, sich zuvörderst zu vergewissern, ob man es überhaupt mit Eisen zu thun habe.

Zu diesem Zwecke kocht man die durch Zerschlagen, Bohren oder Feilen mit harten Instrumenten (welche, wenn es auf Genauigkeit ankommt, vor und nach der Benutzung zu wägen sind, um festzustellen, dass keine Metalltheile von ihnen in die zu untersuchende Substanz gekommen waren) zerkleinerte Masse mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, von einem vorhandenen Niederschlag ab und prüft mit Rhodankalium in dem kalten Filtrate auf Anwesenheit von Eisen. Da das Eisen infolge der Oxydation mit Salpetersäure stets als Ferrisalz vorhanden ist, erfolgt selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen eine deutliche Rothfärbung.

III. Trennung des Eisens von chemisch ähnlichen Metallen.

a) Kennzeichen.

Die Metalle Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt werden durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer, aber nicht aus saurer Lösung gefällt. Nur Zink fällt auch aus sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff, wenn freie organische Säuren zugegen waren, ferner vollständig aus sehr verdünnten neutralen oder selbst schwach mit Mineralsäuren angesäuerten Lösungen. Schwefelammonium ist daher das allgemein zum Kennzeichen der ganzen Gruppe dienende Reagenz. Aluminium und Chrom werden von Schwefelammonium als Oxyde gefällt.

Diese Metalle lassen sich in drei Unterabtheilungen gruppiren:

1. Die Oxydverbindungen von Aluminium, Chrom und Eisen (R_2O_3 oder RO_3) werden aus ihren Lösungen durch Bariumcarbonat in der Kälte gefällt.

Aluminium und Eisen geben nach Zusatz von Natriumacetat zu ihren Lösungen und Kochen in Wasser unlösliche basisch essigsaure Salze.

2. Die Oxydulverbindungen von Eisen, Mangan und Zink (RO) werden weder durch Bariumcarbonat als Oxydhydrate, noch durch Natriumacetat als basisch essigsaure Salze gefällt. Die Schwefelverbindungen (RS) sind in verdünnten Säuren löslich.

3. Die Oxydulverbindungen von Nickel und Kobalt werden weder durch Bariumcarbonat als Oxydhydrate, noch durch Natriumacetat als basisch essigsaure Salze gefällt. Die Schwefelverbindungen (RS) sind in verdünnten Säuren unlöslich.

b) Trennungen.

Erste Untergruppe.

Die Trennung der ersten von der zweiten Untergruppe erfolgt durch Bariumcarbonat in salzsaurer Lösung unter Bildung von Oxydhydraten, also:

$$R_2Cl_6 + 3\,BaCO_3 + 3\,H_2O = R_2H_6O_6 + 3\,BaCl_2 + 3\,CO_2.$$

Die zu untersuchende Lösung darf keine Schwefelsäure enthalten, da bei Gegenwart von Metallen der dritten Gruppe deren Sulfate das Bariumcarbonat in Sulfat umsetzen würden.

Chrom lässt sich durch Schmelzen in einer Phosphorsalz- oder Boraxperle an der smaragdgrünen Farbe erkennen, noch sicherer durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter an der gelben Farbe. Ist es vorhanden, so muss es zur Trennung in Chromsäure übergeführt werden. Die feuchten Oxyde werden zu diesem Zwecke in concentrirter Salpetersäure gelöst und durch Kaliumchlorat oxydirt. Dann wird der Ueberschuss freier Säure abgedampft und Aluminium und Eisen werden durch Ammoniak gefällt.

War kein Chrom vorhanden, so kann mit dem ursprünglichen Niederschlage ebenso wie jetzt mit dem durch Ammoniak erhaltenen verfahren werden.

Die Oxyde werden in der Kälte mit Aetzkali behandelt und dann filtrirt. Eisenoxyd bleibt zurück, Aluminium geht als Kaliumaluminat in Lösung.

Oder: Die saure Lösung der drei Metalle wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit überschüssigem Natriumacetat und Brom versetzt und erwärmt. Nach vollendeter Oxydation sind Eisen und Aluminium als basisch essigsaure Salze im Niederschlage und Chrom in Lösung.

Zweite Untergruppe.

Ist, was durch Prüfung mit rothem Blutlaugensalz ($K_6Fe_2Cy_{12}$) gefunden war, Eisenoxydül vorhanden, so wird dieses zu Oxyd (durch Kaliumchlorat) oxydirt und, wie vorher angegeben, als Substanz der ersten Gruppe getrennt.

Dritte Untergruppe.

Sämmtliche Metalle der Gruppe werden nach Zufügung von Chlorammonium durch Schwefelammonium gefällt, wobei weder freies Ammoniak noch Mehrfach-Schwefelammonium zugegen sein darf. Der Niederschlag wird in der Kälte mit verdünnter Salzsäure (ein Theil rauchende Salzsäure auf zehn Theile Wasser) behandelt. Dabei lösen sich die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts nicht und werden abfiltrirt. Die dann nur noch gegenwärtigen Metalle der zweiten und ersten Untergruppe werden, wie vorher angegeben, behandelt.

Trennung bei Abwesenheit von Chrom.

Da Chrom selten in Legirungen der genannten Metalle zugegen ist, so kann in den meisten Fällen folgendermaassen verfahren werden:

Alle Metalle werden durch Schwefelammonium aus ihrer Lösung gefällt; der feuchte Niederschlag wird mit Wasser und etwas Salzsäure ohne Erwärmung gut umgerührt. Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben dann fast vollständig zurück, während sich die übrigen Schwefelmetalle lösen. Nach der Filtration wird das durch Abdampfen concentrirte Filtrat mit Salpetersäure behufs Oxydation des Eisens gekocht. Die freie Säure wird durch Natriumcarbonat abgestumpft und das Eisen durch Bariumcarbonat in der Kälte oder durch Natriumacetat als basisches Salz in der Siedhitze abgeschieden. Die geringen Mengen von Kobalt und Nickel bleiben im Filtrate bei Mangan und Zink.

ZWEITER ABSCHNITT.

DIE BESTANDTHEILE

DES

TECHNISCH VERWERTHETEN METALLISCHEN EISENS.

I. Bestimmung des Kohlenstoffs.

Probenahme.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen bedarf es der Benutzung einer mindestens 20 g schweren Menge zerkleinerten Metalls, um einigermaassen sicher zu sein, ein richtiges Durchschnittsergebniss zu erhalten, und diese Menge muss von verschiedenen Theilen des Eisenstückes in bezug auf Oberfläche und Tiefe entnommen sein, wenn der Durchschnitt bestimmt werden soll und nicht etwa der verschiedene Kohlenstoffgehalt, der in einzelnen Theilen vorhanden ist oder erwartet wird. Günstiger für die Zuverlässigkeit ist es, Mengen bis zu 1 kg zu zerkleinern und in der nachfolgend angegebenen Weise zu mischen.

Der Regel nach, d. h. stets, wenn das Eisen nicht sehr hart oder spröde war, ist die beste Gewinnungsart des Pulvers das Bohren.

Der Bohr muss hinreichend hart sein, um nicht angegriffen zu werden, und hinreichend elastisch, um nicht auszubrechen. Nach seiner Benutzung muss er gewogen werden, und, im Falle sich im Verhältniss zur gewonnenen Bohrprobe nennenswerthe Gewichtsverminderungen ergeben, muss die Probe verworfen werden.

Der Bohr muss vollständig frei von unreinem Oel, Fett und Schmiere sein; er wird daher vor dem Gebrauche mit Chloroform und Alkohol gereinigt; als Schmierflüssigkeit beim Bohren, welche schwer zu entbehren ist, nimmt man am besten ein reines Knochenöl, welches hinterher von den Spänen leicht durch Chloroform und Alkohol entfernt werden kann. Die so gereinigten Späne werden schnell im Luftbade unter 100° C. getrocknet. Wasser als Schmiermittel empfiehlt sich selbst bei langsamem Bohren nicht, Seifenwasser ist für genaue Proben ganz auszuschliessen.

Erhält man fertige Bohrspäne zur Analyse geliefert, so sind diese vorerst auf ihre Reinheit zu prüfen.

Einige Gramm werden in einem vollkommen reinen und trockenen Reagenzglase erhitzt. Ein Geruch zeigt Oel und andere organische Substanzen an. Letztere (namentlich Holzspäne) werden auch beim Umschütteln mit kaltem Aether erkannt und nach dem Aufsteigen an die Oberfläche abgegosssen. Sand wird durch Sieben entfernt. Bei gleich-

artigem Eisen (Stahl und Schmiedeisen) bedient man sich mit Vortheil eines starken Hufeisenmagneten, dessen Schenkel mit Pergamentpapier umwickelt sind, zum Ausziehen der Eisenbohrspäne.

Das Bohren muss so langsam geschehen, dass nennenswerthe Erwärmung vermieden wird. Keinesfalls darf das Metall die Temperatur

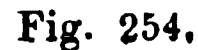
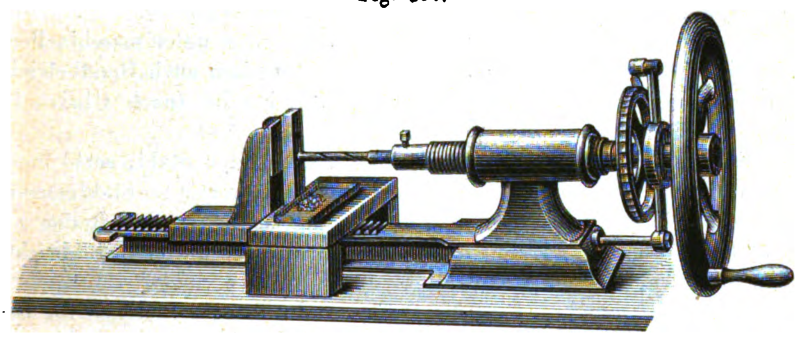


Fig. 254.

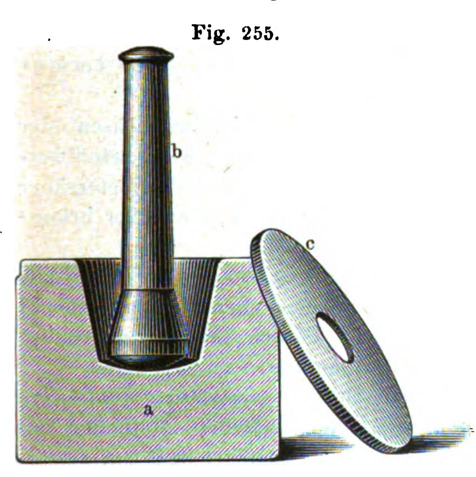


Bohrvorrichtung.

von 200⁰ überschreiten. Dies ist erstens erforderlich, um eine Umlagerung des Kohlenstoffs zu vermeiden, zweitens, um eine Zersetzung des Schmiermittels zu verhüten.

Ist das Eisen mit Oxyd (Hammerschlag oder Rost) bedeckt, so ist es zuvörderst zu reinigen, am besten durch Anfeilen einer glänzenden Fläche. Ebenso muss anhaftender Sand entfernt werden.

Fig. 255.



Mörser.

Besitzt das Eisen Blasenräume, so sind diese thunlichst von der Probe auszuschliessen, ebenso Schlackenpatzen und ähnliche Einschlüsse.

Die ersten Bohrspäne sind zu beseitigen. Die zur Untersuchung bestimmten werden in trockenen, luftdicht verschliessbaren Glasflaschen verwahrt.

Man bohrt das Eisen am besten horizontal oder mit etwas Neigung nach oben an; die Bohrspäne werden auf Glanzpapier gesammelt und dann sorgfältig gemischt.

Für genaue Analysen genügt es indessen nicht, die erhaltenen Bohrspäne einfach mit der Hand zu mischen, sondern sie müssen im Achatmörser zerkleinert und mehrfach gesiebt werden. Von den so erhaltenen

Korngrössen werden je nach dem Mengenverhältniss derselben neue Mischungen hergestellt. Diese Vorschrift ist namentlich für grössere Proben grafitischen Eisens nöthig, da die verschiedenen Korngrössen sehr wechselnde Mengen Grafit enthalten können. Geht es irgend an, so sollte man die gesammte Probe auf eine gemeinschaftliche feine Korngrösse bringen; dann ist ein Sieben entbehrlich und eine gute Mischung lässt eine gleichartige Beschaffenheit aller Proben erwarten.

Das Bohren geschieht in allen Fällen am besten unter maschinellem Antriebe, jedoch genügt für ein kleines Laboratorium auch Handbetrieb. Eine geeignete Bohrvorrichtung für Handbetrieb ist (nach Blair) in Fig. 254 abgebildet.

Spröde Eisenarten, z. B. Spiegeleisen, gehärteten Stahl, zerkleinert man auf dem Ambos mit dem Hammer und dann weiter im Stahlmörser, welcher am besten innen gehärtet, aussen angelassen ist. Der Reiber ist ebenfalls am besten nur am Reibkopfe gehärtet, damit er nicht bricht, wenn darauf geschlagen wird [1]).

Bei der Benutzung wird die Oeffnung durch eine Blechscheibe bedeckt. Die Fig. 255 (a. v. S.) zeigt die zweckmässigste Form.

Nachweis von Kohlenstoff.

Nachweis von Kohlenstoff überhaupt.

Als Regel gilt, dass ein technisch verwerthetes Eisen immer kohlenstoffhaltig ist.

Ist man bei einem sehr weichen, also annähernd reinem Eisen oder bei einer Legirung darüber zweifelhaft, ob überhaupt Kohlenstoff vorhanden ist, so löst man die Bohrspäne oder das Pulver in Salpetersäure (HNO_3) von 1,2 specif. Gewicht. Erhält man eine braune oder bräunlich gefärbte Lösung, so ist Kohlenstoff zugegen.

Ist Kupfer, Chrom oder Kobalt gegenwärtig, so kann eine kleine Menge Kohlenstoff durch die anderweite Färbung der Lösung verdeckt werden. In diesem Falle bleibt nichts übrig, als den Nachweis überhaupt mit einer der folgenden quantitativen Bestimmungen zu verbinden.

Im allgemeinen kann angenommen werden, dass eine qualitative Bestimmung eines Elementes im Eisen kaum einfachere Methoden zulässt als die quantitative, und dass es daher der Regel nach am zweckmässigsten ist, von vornherein so zu arbeiten, als wenn nicht nur die Art, sondern auch die Menge des oder der betreffenden Stoffe festgestellt werden sollte.

---

[1]) Grusonwerk in Buckau bei Magdeburg liefert derartige Mörser für die Bergakademie in Berlin.

Nachweis der Art des Kohlenstoffs.

Der Regel nach erkennt man den grafitischen Kohlenstoff am Aussehen des Eisens mit blossem Auge, die Carbidkohle an den Carbidknoten unter dem Mikroskop und darf Härtungskohle stets voraussetzen.

Folgendes ist ein systematischer Weg zum Nachweis der verschiedenen vier Kohlenstoffarten (Grafit, Temperkohle, Härtungskohle und Carbidkohle) neben einander: 6 g Bohrspäne oder gröbliches Pulver werden gut gemischt.

1. 0,5 g der Probe werden mit 5 ccm Salpetersäure (HNO_3) von 1,2 specif. Gewicht im Reagenzglase übergossen und gelinde erwärmt, bis die Gasentwickelung nachgelassen hat.

a) Die Lösung bleibt farblos; Abwesenheit von amorpher Kohle.

b) Die Lösung wird braun gefärbt; Anwesenheit von amorpher Kohle.

2. Es war amorphe Kohle gefunden: 2 g der Probe werden mit 25 ccm kalter Salzsäure vom specif. Gewicht 1,12 behandelt (welche nur Härtungskohle löst). Der Rückstand wird auf einem Asbestfilter gesammelt, mit kalter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen, hiernach in Salpetersäure gelöst.

a) Die Lösung bleibt farblos; Abwesenheit von Carbidkohle.

b) Die Lösung wird braun; Anwesenheit von Carbidkohle.

In beiden Fällen ist in der Lösung Härtungskohle, da Carbidkohle allein nicht vorkommt, während wohl Härtungskohle ohne Carbidkohle auftreten könnte.

3. 2 g der Probe werden mit 25 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht erhitzt und der Rückstand wird mit Salpetersäure gekocht.

a) Der Rückstand zeigt keine schwarzen Theile und giebt bei der Verbrennung keine Kohlensäure; Abwesenheit von grafitischer Kohle.

b) Der Rückstand zeigt schwarze Theile. Der Rückstand wird durch die Lupe, ferner eine Eisenprobe unter dem Mikroskope angesehen.

α) Im Rückstande zeigt sich deutlich krystallinischer Kohlenstoff; im Eisen sind schwarze Streifen (Blätter) zu erblicken; Anwesenheit von Grafit.

β) Im Rückstande sind formlose, nur einzeln bestimmt begrenzte Blättchen vorhanden, im Eisen zeigen sich Knoten; Anwesenheit von Temperkohle.

c) Der Rückstand zeigt zwar keine schwarzen Theile, giebt aber bei der Verbrennung Kohlensäure; Vorhandensein geringer Mengen Temperkohle.

Bestimmung der Menge des Kohlenstoffs.

Bei der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen wird entweder der Gesammtkohlenstoff, oder der grafitische oder der amorphe Kohlenstoff für sich allein bestimmt. Nach Bestimmung des ersteren und eines der beiden letzteren kann auch die Menge des anderen durch Differenz gefunden werden.

Methoden zur ausreichend genauen Mengenbestimmung von Härtungs- und Carbidkohle neben einander giebt es noch nicht. Eine annähernde Bestimmung gewährt nur die Trennung durch kalte Salzsäure.

Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs.

Die zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs angewendeten Methoden beruhen entweder auf der unmittelbaren Verwendung des zu untersuchenden Eisens, oder auf vorgängiger Entfernung des Eisens durch Verflüchtigung oder durch Lösung des Eisens. In allen Fällen wird der Regel nach der Kohlenstoff in Kohlendioxyd (Kohlensäure) übergeführt, als solches aufgefangen und gewogen oder gemessen. Nur zuweilen wird ein anderer Weg eingeschlagen, der in Abscheidung des Kohlenstoffs und unmittelbarer Wägung desselben besteht.

A. Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs durch unmittelbare Verbrennung des Eisens.

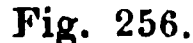
a) Durch freien Sauerstoff (Berzeliussche Methode).

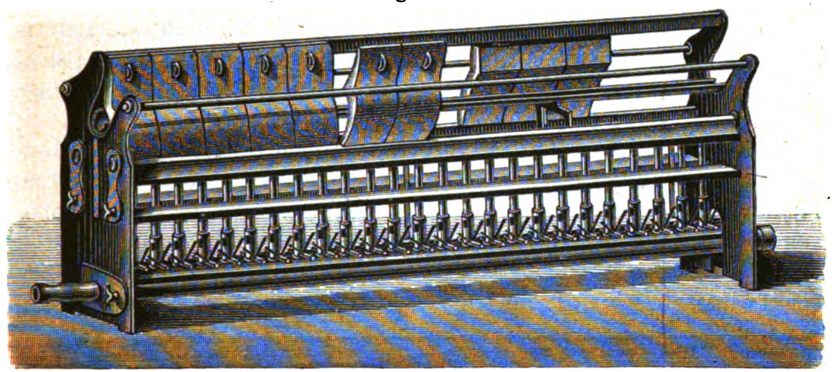
Das zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs durch unmittelbare Verbrennung verwendbare Eisen muss in sehr fein vertheiltem Zustande verwendet werden, wenn die Ergebnisse annähernde Genauigkeit haben sollen. Bei weichen Eisensorten ist für diesen Fall die Zerkleinerung durch eine sehr harte Feile derjenigen durch den Bohrer vorzuziehen.

Der zur Verbrennung benutzte Ofen ist in Fig. 256 dargestellt. Er wird mit Gas[1]) geheizt, welches durch 15 bis 25 Bunsensche Brenner, deren jeder in bezug auf Gas- oder Luftzutritt regulirbar ist, einströmt. Die Brenner sitzen auf einem gemeinschaftlichen Gaszuführungsrohre, welches durch Gummischlauch mit der Gasleitung verbunden ist. Es

[1]) Leuchtgas darf man überall jetzt, wo Eisenproben gemacht werden, als vorhanden voraussetzen. Findet sich an dem Orte keine Gasbeleuchtung, so lässt sich ohne grosse Kosten eine kleine Fettgasanstalt für das Laboratorium einrichten.

liegt im unteren Theile eines eisernen Gestells, in dessen oberem Theile das Verbrennungsrohr ruht, und zwar in einer durchlochten Eisenblech- oder Thonrinne, welche mit Magnesium oder Asbest ausgefüttert ist. Die Hitze wird durch feuerfeste Thonstücke zusammengehalten, welche je


Fig. 256.

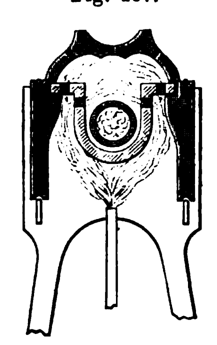


Verbrennungsofen.

nach Bedarf nach oben zusammengeklappt werden und dann nur einen schmalen Schlitz zum Entweichen der Verbrennungsgase frei lassen.

Eine etwas abweichende, aber zweckmässige Construction der Flammenführung und der Thondeckel ist in Fig. 257 abgebildet [1]).

Fig. 257.



Flammenführung.

Die Verbrennungsröhre, welche aus glasirtem Porzellan bestehen muss, ist an beiden Enden offen.

Die Art ihrer Füllung ist aus Fig. 258 (a. f. S.) ersichtlich [2]).

Zwischen *a* und *b* liegt ein Gemisch von oxydirten Kupferspänen und gekörntem Kupferoxyd, welches an beiden Enden durch Kupfer- oder Platindrahtnetze, die durch Hineinstopfen mit ihrer convexen kugelförmigen Seite dem Gemische zu liegen, abgesperrt ist.

In dem Theile *bc* befindet sich eine oxydirte, aus Drahtnetz durch Zusammenrollen hergestellte Kupferspirale. Der Theil *ad* umschliesst das die zu untersuchende Substanz enthaltende Platin- oder Porzellanschiffchen und der Theil *de* endlich wieder eine an einem Drahte befestigte metallische Kupferspirale.

Das Rohr wird auf einem rinnenförmigen Drahtnetze in den Ofenkanal eingelegt und durch Kautschukpfropfen einerseits mit einem (nicht gewogenen) Chlorcalciumrohre, dem Kaliapparate und einer Saugvor-

[1]) Fresenius, Quant. Analyse 2, 33. — [2]) Am gleichen Orte, S. 34.

richtung, andererseits mit den Reinigungs- und Trockenapparaten und durch diese mittelbar mit den Gasbehältern verbunden.

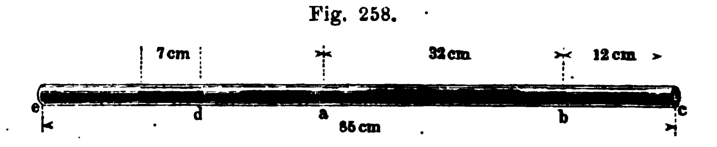
Von den genannten Apparaten enthalten *a* (Fig. 259) und *a'* Kalilauge, *b* und *b'* in den unteren zwei Dritteln Natronkalk, im oberen Drittel Chlorcalcium, die U-förmige Röhre *cc* Chlorcalcium.

a ist durch *d* mit dem Sauerstoffbehälter, *a'* durch *l* mit dem Luftbehälter verbunden; das Rohr *c*, durch welches Sauerstoff wie Luft in die Verbrennungsröhre gelangen, steht durch die mit Hahn versehene Glasröhre *g* und den Schlauch *f* mit der Verbrennungsröhre in Verbindung.

Das Verfahren ist folgendes:

Zuerst wird die Röhre im Verbrennungsofen in ihrer ganzen Länge sehr vorsichtig angeheizt, während ein langsamer Strom trockener Luft hindurchgeht. Dann wird nach Herausnehmen der hinteren Kupferspirale das Schiffchen mit der Substanz eingeführt. Die Kupferspirale kommt wieder an ihren Platz und nun wird der vordere Theil der Röhre, nach Einschaltung einer Schutzscheibe (Fig. 259) von Eisenblech oder Thon, mit dem Saugapparate *B* verbunden.

Fig. 258.



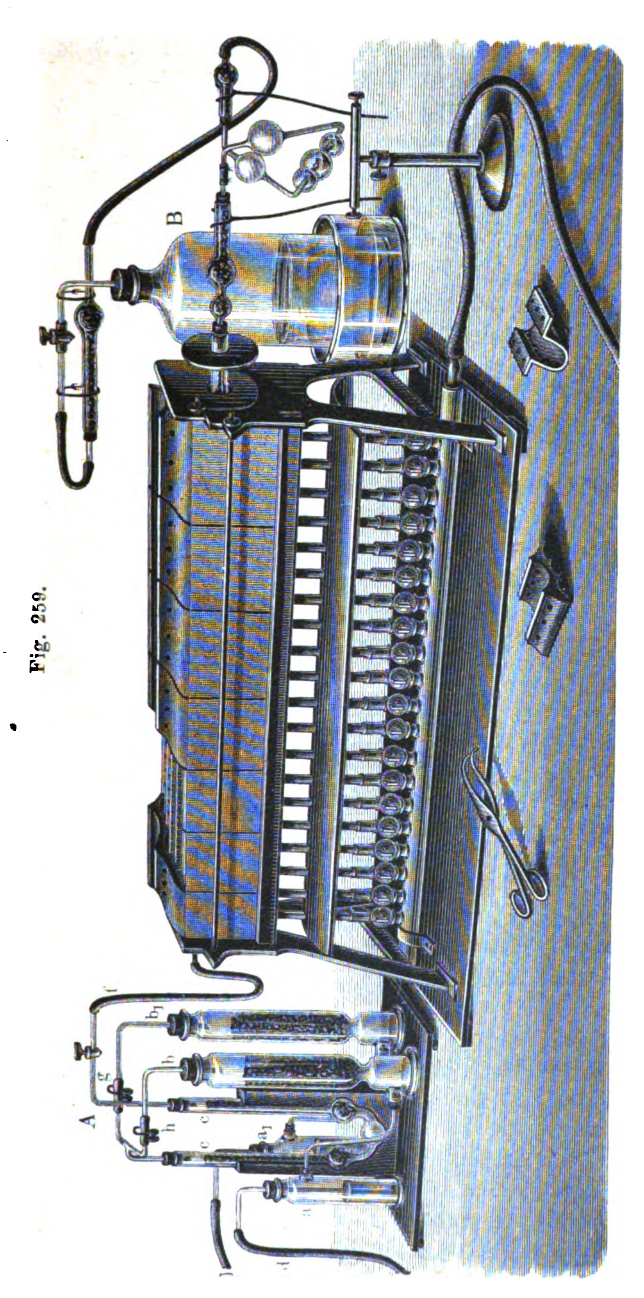
Das ungewogene obere, in der Kugel und dem daran stossenden Theile mit Chlorcalcium, im anderen Theile mit Natronkalk gefüllte Gasaustrittsrohr steht durch eine mit Hahn versehene Glasröhre mit dem Sauger *B* in Verbindung. Dieser letztere besteht aus einer tubulirten Glasglocke, welche in einer mit Wasser gefüllten Schale steht. Nachdem der Hahn geöffnet ist, wird das Wasser so hoch in die Glocke gesaugt, dass der Spiegelunterschied 12 bis 15 cm beträgt. Dieser Apparat hat nicht nur den Zweck, den Druck aufzuheben, welcher im Verbrennungsrohr durch den vorgelegten Kaliapparat verursacht wird, sondern dient auch zur Prüfung des ganzen Apparates auf luftdichten Schluss.

Nunmehr wird der Glashahn des Trockenapparates geschlossen, der des Saugers geöffnet und der vordere Theil des Verbrennungsrohres, sowie die Kupferspirale am hinteren Ende zu schwacher Rothglut erhitzt; dann wird der Hahn des Trockenapparates geöffnet, ein sehr langsamer Sauerstoffstrom eintreten gelassen, der nur verhindern soll, dass Verbrennungsproducte in den hinteren Theil der Röhre gelangen.

Die Erhitzung der Substanz geschieht nur unter Regelung der Temperatur durch Auflegen oder Abnehmen der Deckel. Ist die Oxydation fast vollendet, so lässt man die Kupferspirale in *ed* erkalten und einen stärkeren Sauerstoffstrom eintreten, der die Verbrennung zu Ende bringt und das reducirte Kupfer wieder in Oxyd verwandelt.

Das Kupferoxyd hat den Zweck, zu verhindern, dass nicht vollständig

Fig. 259.



Verbrennungsofen mit Nebenapparaten und Sauger.

zu Kohlensäure (also z. B. nur zu Kohlenoxyd) oxydirter Kohlenstoff verbleibe. Das vor der Probe liegende Kupferoxyd dient zum gleichen Zweck bei etwaigem Rücktritt kohlenstoffhaltiger Gase.

Ein Luftstrom vollendet schliesslich die Oxydation und verdrängt den Sauerstoff aus dem Apparate.

Die Gashähne werden jetzt ausgedreht, der Hahn des Saugers wird geschlossen, die Verbindung desselben mit den Absorptionsapparaten ganz unterbrochen. Nach völliger Erkaltung werden die Absorptionsapparate gewogen.

Abänderungen. Statt der mit Chromsäurelösung befeuchteten Glasperlen in besonderer Röhre zur Absorption von etwa entwickelter schwefliger Säure wird auch in das Rohr ein Gemenge von Stückchen neutralen und sauren Kaliumchromats gebracht.

Ferner kann man sich des Druckes eines Luftbehälters zum Durchtreiben der Luft (Fig. 260) mit gleichem Erfolge wie eines Saugers (Fig. 259) an der anderen Seite des Apparates bedienen.

In der hüttenmännischen Praxis verfährt man der Regel nach mit der Füllung des Rohres einfacher, wie das folgende Beispiel zeigt.

Beispiel: Ein zweckmässiger Verbrennungsofen ist 750 mm lang und hat 25 bis 30 Bunsensche Brenner. Das Verbrennungsrohr von innen glasirtem Porzellan hat 700 mm (600 bis 800 mm) Länge und 15 bis 18 mm lichte Weite [1]).

Zuerst wird ein 20 mm langer, lockerer, ausgeglühter Asbestpfropfen etwa 120 mm von dem nach dem Kaliapparat *k* (Fig. 260) zu gelegenen Ende eingeschoben, dann wird das Rohr geneigt gehalten und das Kupferoxyd, welches bei der ersten Anwendung [2]) unter Luftzutritt so lange ausgeglüht war, bis das entweichende Gas feuchtes blaues Lackmuspapier nicht mehr röthete, vor den Asbestpfropfen bis zu 140 mm Länge oder bis zwei Drittel der Rohrlänge geschüttet. In das wieder horizontal gehaltene Rohr kommt nun das gefüllte Schiffchen hinein. 4 g Roheisen, 5 g Stahl oder 6 g Schmiedeisen von feinster Zerkleinerung liegen dünn ausgebreitet in dem 90 mm langen, 12 mm breiten, 3 mm hohen Porzellanschiffchen.

Die Hülfsapparate werden nun mit dem Verbrennungsrohre verbunden, und zwar wie in Fig. 260 angegeben ist, einerseits der Gasbehälter *a* (für Luft) mit der Waschflasche *b*, welche concentrirte Kalilauge enthält, und mit dem Apparate *c*, welcher mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Stücke geglühten Bimssteins einschliesst, ferner mit *d*, Kaliumhydroxyd in Stückform enthaltend, und endlich mit U-Rohr *e*, welches Chlorcalcium enthält; andererseits das U-Rohr *h*, welches mit Glasperlen, die durch etwa 20 Tropfen gesättigter Chromsäurelösung

---

[1]) Vergl. Kerl, Eisenprobirkunst, S. 41 und Post, Chem. techn. Anal. 1, 455 und 456. — [2]) Bei der Herstellung aus Kupfersulfat bleibt leicht etwas Schwefelsäure zurück.

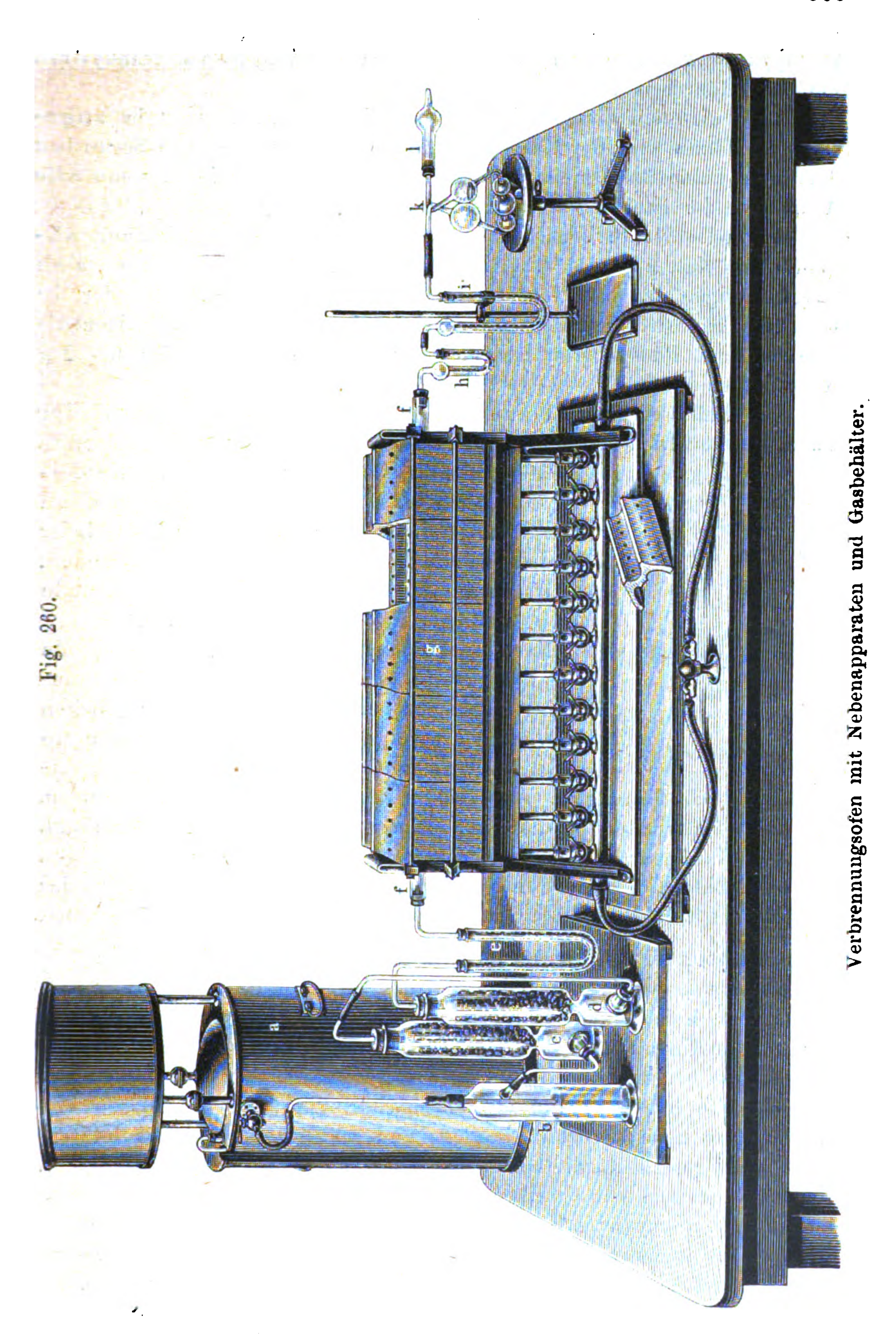


Fig. 260.

Verbrennungsofen mit Nebenapparaten und Gasbehälter.

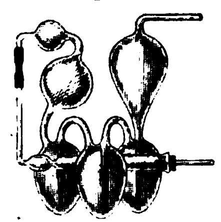
angefeuchtet sind, gefüllt ist, mit einem Chlorcalciumrohre *i* und dem Kaliapparate *k* sammt dem mit Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid gefüllten Röhrchen *l*.

An *l* wird ein Gummiröhrchen mit eingestecktem Glasstabe angesetzt und dann wird der Gasbehälter geöffnet. Nach wenigen Secunden darf dann keine Blase mehr in den Waschflaschen aufsteigen, wenn alle Anschlüsse der ganzen Vorrichtung ausreichend dicht sind.

An Stelle des in Verbindung mit der Verbrennungsvorrichtung abgebildeten Kaliapparates (Fig. 259 und Fig. 260) bedient man sich zweckmässiger des handlicheren Geisslerschen Kaliapparates, der in Fig. 261 dargestellt ist. Er wird mit 75 g Kalilauge und im Horizontalröhrchen mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt und nimmt 1,5 g bis 2 g Kohlensäure auf [1]).

Der Kaliapparat wird nun gewogen, darauf wieder angelegt, der Verschluss auf Dichtigkeit geprüft und das Gummiröhrchen abgenommen.

Fig. 261.



Geisslerscher Kaliapparat.

Jetzt beginnt die allmähliche Erhitzung des Kupferoxyds von der Seite des Kaliapparates aus während Durchflusses eines Luftstromes, bis sich das Rohr und dann auch das Schiffchen in Rothglut befinden.

Durch die Waschflasche dürfen in der Secunde nicht mehr als zwei Luftblasen gehen [2]).

Nach einer halben Stunde Glühens wird an Stelle des Luftgasbehälters der Sauerstoffgasbehälter angelegt, welcher zwei bis drei Stunden zu arbeiten hat. Dann wird wieder der Luftgasbehälter angelegt und, unter allmählichem Erkalten durch Verlöschen der Gasflammen in umgekehrter Reihenfolge wie beim Anzünden, durch die Luft Sauerstoff und Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt.

Der Kaliapparat wird gewogen. Das Mehrgewicht ist Kohlensäure. 100 Gew.-Thle. Kohlensäure enthalten 27,27 Gew.-Thle. Kohlenstoff oder das Gewicht des Kohlenstoffs ist gleich $^3/_{11}$mal dem Gewichte der Kohlensäure.

Schattenseiten der Methode. Die Methode hat gegen sich:

1. die schwierige Zerkleinerung des Eisens,
2. die Leichtigkeit des Zusammensinterns bei zu starker Erhitzung,
3. die Unvollständigkeit der Verbrennung des Kohlenstoffs,
4. die lange Zeit.

Um die letzte abzukürzen, beobachtet man, ob die Blasen von Kohlensäure noch absorbirt werden, und schliesst, sobald das letztere nicht mehr geschieht, die Operation; aber das Kennzeichen trügt leicht. Da der Rückstand selbst nach mehrstündigem Glühen im Sauerstoffstrome immer noch unoxydirten Kohlenstoff enthält, muss die Methode, trotzdem sie noch oft angewendet wird, als selbst für vergleichende Versuche zu ungenau und daher als für die Praxis ungeeignet bezeichnet werden.

[1]) Zu beziehen durch Dr. R. Müncke, Berlin. [2]) Ledebur u. Post, S. 456.

b) Mit Bleichromat und Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat (Regnaultsche Methode).

Statt der Verbrennung durch den Sauerstoff der Luft und im freien Zustande benutzt man auch den Sauerstoff eines Gemenges von Bleichromat und Kaliumchlorat oder Bichromat [1]).

Das sehr fein zertheilte kohlenstoffhaltige Eisen wird in eine spitzauslaufende, am Ende etwas umgebogene Glasröhre gebracht, und zwar zu 1 bis 3 g je nach dem Kohlenstoffgehalte, nachdem es mit dem 15fachen Gewicht geschmolzenen und gepulverten Bleichromats und dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht geschmolzenen und gepulverten Kaliumchlorats oder Kaliumbichromats im Mörser zusammengerieben war.

Auch hier muss nach Vollendung der Reaction und nachdem die geschlossene Spitze des Rohres abgebrochen ist, durch gereinigte Luft alle Kohlensäure, die noch im Apparate sein könnte, ausgetrieben werden.

Die Methode hat ausser den Bedenken der vorigen noch die Schwierigkeit der Einfüllung des Gemenges in das Rohr gegen sich.

c) Mit Kupferoxyd (Kudernatsche Methode).

Die Verbrennung wird durch Mengung des kohlenstoffhaltigen Eisens mit dem drei- bis vierfachen, besser dem sechsfachen Gewicht an geglühtem Kupferoxyd (dann in einem Kupferschiffchen) herbeigeführt, aber weil das Gemenge leicht schmilzt [2]) und dann Kohlenstoff zurückhält, ist die Methode nicht gut. Uebrigens verbindet man diese Methode der Regel nach mit der Sauerstoffmethode a), um den Vorgang zu beschleunigen.

d) Mit Chrom- und Schwefelsäure.

Die Oxydation durch Chrom- und Schwefelsäure erfolgt abweichend von den bisher angegebenen Methoden, welche sich des trockenen Weges bedienen, auf nassem Wege. Sie empfiehlt sich aber wegen der grossen Menge entwickelter Gase nicht für das kohlenstoffhaltige Eisen selbst, sondern nur für einen kohlenstoffreichen Rückstand. Sie wird im übrigen, wie unter B. beschrieben werden wird, ausgeführt.

B. Abscheidung des Kohlenstoffs und Verbrennung desselben.

Bei den Methoden, den Kohlenstoff mit geringen Mengen anderer Substanzen zuvörderst von dem Eisen ganz oder grösstentheils zu befreien

[1]) Nach Regnault u. nach Blair: The chemical analysis of Iron, p. 107.

[2]) Das letztere tritt besonders ein, wenn statt der Luft gleich anfangs Sauerstoff zur Verbrennung eingeleitet wird.

und diesen Rückstand dann zu verbrennen, werden verschiedene Wege der Verbrennung und auch verschiedene Wege der Auffangung der Kohlensäure angewendet, deren jeder mit irgend einer der verschiedenen Abscheidungsmethoden verbunden werden kann.

Es sollen daher die Abscheidungsmethoden zuerst besonders beschrieben werden. Unter den vorgeschlagenen Verfahren sind nur diejenigen brauchbar, welche in dem Rückstande sämmtlichen Kohlenstoff enthalten, gleichgültig, in welcher Art er im Eisen auftrat.

1. Abscheidung des Kohlenstoffs.

Die Abscheidung des Kohlenstoffs bedingt keineswegs die Herstellung eines nur den Kohlenstoff enthaltenden Rückstandes aus dem zu untersuchenden Eisen, sondern nur eines Rückstandes, welcher hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht, aber allen Kohlenstoff umschliesst.

Die Methoden zur Abscheidung des Kohlenstoffs lassen sich trennen in solche, bei denen das Eisen allein oder mit anderen Elementen durch Lösung und in solche, bei denen es durch Verflüchtigung entfernt wird.

1. Abscheidung des Kohlenstoffs durch Lösung des Eisens.

a) Mit Kupferammoniumchlorid (Methode von Pearce und Mc Creath).

300 g Kupferammoniumchlorid werden in einem Liter Wasser gelöst. Für jedes Gramm des zu zersetzenden Eisens werden 50 ccm einer solchen Lösung gebraucht.

Die Flüssigkeit wird zuerst in das Becherglas gebracht, in welchem die Zerlegung des Eisens stattfinden soll, dann erst wird das fein zerkleinerte Eisen (1 bis 2 g Roheisen, 3 g Stahl, 5 g Schmiedeisen) hineingeschüttet und mit einem Glasstabe umgerührt. Man unterstützt den Vorgang durch gelindes Erwärmen auf höchstens 60 bis 70° C. unter Bedeckung mit einem Uhrglase.

Nach 20 bis 25 Minuten ist bei anhaltendem Rühren nicht nur alles Eisen zersetzt, sondern auch das metallische Kupfer, welches sich anfänglich abschied, wieder gelöst und zwar unter Bildung einer entsprechenden Menge Kupferchlorür.

Zur Auflösung etwa gebildeter basischer Salze und um das schwer lösliche Kupferchlorür in Lösung zu halten, werden 10 bis 20 ccm Salzsäure zugesetzt. Dies darf erst nach vollständiger Lösung des Eisens geschehen.

Der Rückstand wird nun auf einem Asbestfilter gesammelt, welches

zweckmässig in einem Trichter von 5 cm oberem Durchmesser mit einem 30 bis 40 cm langen Rohransatze ruht.

Abänderungen. Statt des Ammoniumsalzes kann auch das entsprechende Natrium- oder Kaliumsalz als Lösungsmittel benutzt werden (Methode von Richter), aber der Vorgang der Lösung ist dann langsamer. Obwohl der Vortheil darin besteht, dass keine flüchtigen Substanzen, wie Chlorammonium, auftreten können, so ist doch aus dem angegebenen Grunde die Methode für die Praxis nicht empfehlenswerth.

Vielfach und nicht selten mit gutem Erfolge nimmt man statt der Doppelsalze einfaches Kupferchlorid, und bringt das abgeschiedene Kupfer nach Vollendung der Gasentwickelung durch Zusatz von Eisenchlorid unter Wärme in Lösung.

Diese letzte Methode wird am häufigsten in der Praxis angewendet, obwohl dabei selten der gesammte Kohlenstoffgehalt im Rückstande bleibt. Bei kohlenstoffarmem Flusseisen z. B. erhält man 10 bis 20 Proc. des vorhandenen Kohlenstoffs zu wenig, aber bei gleicher Ausführung der Methode mit ähnlichen Eisenarten ist das Verhältniss des Verlustes stets annähernd dasselbe.

b) Mit Kupfervitriol (Methode von Parry, Langley u. A.).

1 Thl. Kupfersulfat wird in 5 Thln. Wasser gelöst, im ganzen zu etwa zehn Liter, und in der Wärme mit verdünnter Lösung kaustischen Natrons versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, also bis jede freie Säure beseitigt ist, oder gleiche Aequivalente Kupfersulfat und Chlornatrium werden in Wasser gelöst. Im übrigen ist das Verfahren in beiden Fällen das gleiche wie bei a). Auch hier wird ausgefälltes Kupfer durch Salzsäure Kupferchlorid oder Eisenchlorid gelöst.

Vor dem Zusatze dieser Lösungsmittel prüft man, ob der auf dem Boden liegende Rückstand noch dem Magneten folgt, d. h. noch unzersetztes Kohleneisen enthält, in welchem Falle noch weiter erwärmt werden muss.

Die Methode mit allen Modificationen nimmt mehr Zeit in Anspruch, als die unter a) beschriebene und ist um nichts genauer, da sich hier wie dort bei Vernachlässigung einer von allen Vorsichtsmassregeln, z. B. bei Erhitzung über 70° oder Zufügung von Salzsäure vor vollendeter Lösung des Eisens, Kohlenwasserstoffe entwickeln und zu wenig Kohlenstoff gefunden wird. Die Zersetzung kohlenstoffarmen Eisens geht sehr langsam von statten, namentlich wenn kein Chornatrium angewandt wird.

c) Mit Chlorsilber (Methode von Weyl, Binks u. A.).

Für 3 g Eisen genügen 20 g Chlorsilber. Dieses wird in einem Porzellantiegel zu einem König zusammengeschmolzen.

Der König kommt in eine Porzellanschale von etwa 15 cm Durchmesser, dazu das Eisen, welches nur gröblich zerkleinert zu sein braucht.

Das Ganze wird mit 300 ccm kaltem Wasser, welches zwei Tropfen Chlorwasserstoffsäure enthält, übergossen und mit einem aufgeschliffenen Glase, welches den Luftzutritt abhält, bedeckt. Die Reaction ($Fe + 2 AgCl = FeCl_2 + 2 Ag$) braucht mehrere Tage.

Die Hauptmasse des Silbers wird entfernt, die kohlige Masse abgewaschen, etwa vorhandenes Eisenoxyd in wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann filtrirt.

Die Methode nimmt lange Zeit in Anspruch, bedingt Fehler, wenn nicht der Luftzutritt vollständig abgeschlossen bleibt, und ist daher nicht zu empfehlen.

d) Mit Jod oder Brom (Eggertzsche Methode).

Die Methode, Eisen mit Jod oder Brom zu zersetzen, welche sich zur Schlackenbestimmung in Eisen — wie später gezeigt werden wird — wohl bewährt, ist für die Abscheidung eines kohlenstoffhaltigen Rückstandes nicht brauchbar, da der Kohlenstoffgehalt infolge Bildung flüchtiger Kohlenstoffverbindungen stets zu gering gefunden wird; auch kann man wegen eines Rückstandes an den Halogenen die Verbrennungsmethode mit Sauerstoff oder Chrom- und Schwefelsäure nicht anwenden.

e) Mit Luft und Wasser (Berthiersche Methode).

Die Methode gründet sich auf die gemeinschaftliche Einwirkung von Luft und Wasser auf kohlenstoffhaltiges Eisen durch Rostbildung. Durch wiederholtes Anfeuchten feiner Späne, Rostenlassen in bedeckter Porzellanschale, Aufrühren in Wasser und Abgiessen des Rostes, endlich Auflösen des letzten Restes Eisen mit wenig verdünnter Salzsäure kann der Kohlenstoff im Rückstande erhalten werden, aber der Vorgang dauert sehr lange und ist daher unzweckmässig.

Die Methode wird folgendermaassen ausgeführt: Man thut das gewogene, möglichst fein zertheilte Eisen in eine flache Porzellanschale, feuchtet es an, bedeckt es mit einer Glasschale und lässt es 24 Stunden stehen. Dann fügt man 20 bis 30 ccm Wasser zu, rührt um, giesst Wasser und gebildeten Rost in ein Becherglas, breitet den Rückstand eben aus, lässt wieder rosten und wiederholt den Vorgang so oft, bis alles Eisen oxydirt ist. Das Eisen wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst, darauf wird filtrirt und der Kohlenstoff bestimmt.

f) Mit Salzsäure unter Einwirkung des elektrischen Stromes (Weylsche Methode).

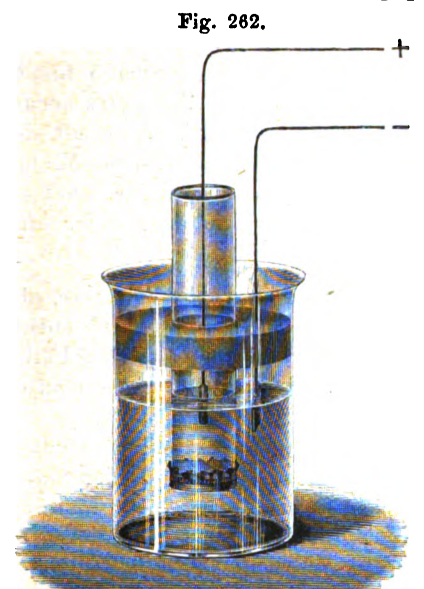
Der Vortheil der Methode gründet sich auf die Anwendbarkeit unzerkleinerter Eisenstücke, welche nur theilweise zersetzt werden. Das Verfahren ist fast unersetzlich für harte Eisenarten, deren Zerkleinerung unmöglich ist, wie Manganstahl, Chromstahl, Nickelstahl.

Die Differenz im Gewichte des Stückes vor und nach der Behandlung giebt die Gewichtsmenge des verwendeten Eisens.

Der Apparat ist in Fig. 262 dargestellt [1]).

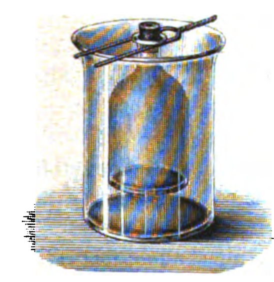
In ein Becherglas (Fig. 262) taucht ein unten offener, in manchen Fällen mit Blase oder Pergamentpapier verbundener Glascylinder ein, welcher in seiner Lage durch einen Kork gehalten wird. Dieser Cylinder wird auch durch eine Medicinflasche, deren Boden abgesprengt ist, ersetzt. Im letzteren Falle lässt sich das Glas leicht in seiner Stellung durch einen um den Hals gelegten, auf den Rändern des Becherglases aufliegenden Draht (Fig. 263) halten.

Fig. 262.



Das zu untersuchende Eisenstück von 10 bis 40, am besten aber 20 g Gewicht, wird zwischen den Platinspitzen einer Pincette befestigt und mit dieser bei der Anwendung des Cylinders von oben in die Salzsäure gesenkt, bei Anwendung des Fläschchens dagegen zuvörderst von unten durch den Hals gesteckt und durch einen losen Kork in richtiger Lage gehalten. Die Lage muss so sein, dass die Berührungsstelle zwischen Pincette und Eisen nicht von der Säure benetzt wird, weil sich sonst dort Kohle ausscheidet, die den Process stört.

Fig. 263.



Man lässt der Regel nach einen Theil von 5 bis 6 g des Eisens in die Salzsäure eintauchen. Diese Salzsäure, 1 Vol. Salzsäure auf 1 Vol. Wasser, muss, auch wenn der Cylinder unten durch eine Membran verschlossen ist, aussen und innen gleich hoch stehen.

Der metallene Griff der Platinpincette wird vor dem Eintauchen des Eisens mit dem positiven (Kohle-) Pol eines Bunsen-Elementes verbunden.

Mit dem negativen (Zink-) Pol ist ein Platinnetz (welches besser als ein Platinblech wirkt) verbunden, und dieses wird in den ringförmigen Raum zwischen innerem und äusserem Gefässe eingetaucht.

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 417.

Der Strom darf nur so stark sein, dass bei der sofort beginnenden Lösung sich nur Eisenchlorür, nicht das an der entstehenden gelbgrünen Färbung leicht erkennbare Eisenchlorid bildet, jedoch muss man zur Zeitersparniss thunlichst nahe an die Grenze gehen [1]).

Man regelt leicht den Stromwiderstand durch grösseres oder geringeres Eintauchen des Platinnetzes, d. h. durch Vergrösserung oder Verkürzung des Weges zwischen den beiden Elektroden.

Nach mehreren, oft erst 12 bis 14 Stunden lösen sich 5 bis 6 g Eisen. Man unterbricht den Strom, indem man das Platinnetz heraushebt, löst den Verbindungsdraht von der Pincette, hebt diese mit dem Resteisenstück heraus, spült und bürstet allen, oft in grossen Mengen locker anhängenden Kohlenstoff in das Becherglas zurück, trocknet das Eisen so schnell als möglich, zuerst in Fliesspapier, dann unter einer Glocke im Luftbade und wägt es.

Vorsichtsmaassregeln. Bei Anwendung zu starker Salzsäure, aber auch, wenn das Eisen den grössten Theil des Kohlenstoffs amorph enthält (z. B. Spiegeleisen), setzt sich Kohle am Platinnetz an. In solchen Fällen, in denen stärkere Verdünnung der Säure nicht ausreicht, muss man die Membran am Boden des Cylinders oder der Flasche einschalten.

Sehr unangenehm und bei lockerem Gefüge des Eisens oft nicht zu vermeiden, ist das Loslösen kleiner Eisentheile, welche zu Boden sinken und sich dem Einflusse des galvanischen Stromes entziehen. Dieselben unterliegen der Entwickelung von Kohlenwasserstoffen und bewirken ein zu niedriges Kohlenstoffausbringen.

Hierin liegt das Haupthinderniss für eine praktische Verwerthung dieser Methode.

2. Abscheidung des Kohlenstoffs durch Verflüchtigung des Eisens.

a) Verflüchtigung des Eisens im Chlorstrome (Methode von Wöhler).

Die Methode beruht darauf, dass sich beim Erhitzen kohlenstoffhaltigen Eisens im Chlorstrome alles Eisen als Chlorid verflüchtigt, während der Kohlenstoff zurückbleibt.

Mit dem Kohlenstoff bleiben Schlacke, Oxyde, aber auch fast alle nicht oder weniger als Eisen flüchtigen Chloride, besonders Manganchlorür ($MnCl_2$), zurück.

Aus diesem letzteren Grunde ist es besser, für sehr manganreiche Roheisen, wie Spiegeleisen und Ferromangan, aber auch für Manganstahl ein abweichendes Verfahren zu benutzen.

[1]) II. S. 796.

Im übrigen liegt die Schwierigkeit der Methode in der Nothwendigkeit, einen vollkommen trockenen und von Sauerstoff freien Chlorgasstrom anzuwenden, weil selbst ganz geringe Mengen Feuchtigkeit einen Verlust an Kohlenstoff, der in Form von Kohlenwasserstoff fortgeht, bedingen und weil Sauerstoff Kohlenstoff oxydirt. Die deshalb nöthigen Vorsichtsmaassregeln erschweren die Anwendung der Methode, welche sich daher nur dann empfiehlt, wenn mit dem einmal fertig ausgerüsteten Apparate zahlreiche Proben, deren man sechs gleichzeitig vornehmen kann, auszuführen sind.

Das Chlorgas muss auch frei von Salzsäure sein. Dies erreicht man [nach Hampe [1])] am besten durch Durchleiten des Chlorgases in kleinen Bläschen durch eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat.

α) Methode für manganfreie oder manganarme Eisensorten.

Man wägt 1 g Roheisen oder 3 g schmiedbares Eisen in Form von feinen Spänen oder Pulver ab, thut es sorgfältig ausgebreitet auf den Boden eines Porzellanschiffes von 75 mm Länge. Der beste Apparat ist der von Blair [2]) angegebene. Seine allgemeine Anordnung ist in Fig. 264 (a. f. S.) dargestellt.

Die Flasche *a* enthält Mangandioxyd (Braunstein) in Stücken. Darüber steht die Flasche *b* mit starker Handelssalzsäure, welche durch den Heber, der fast bis auf den Boden der Flasche *a* führt, in diese eingebracht wird. Die Flasche *a* steht in einem Wasserbade, welches von unten erhitzt wird.

Das Auslassrohr der Flasche *a* steht mit drei Hufeisenröhren *c*, *d* und *e* in Verbindung, deren erste (*c*) destillirtes Wasser, deren zweite einfachen Bimsstein und deren dritte mit starker Schwefelsäure gesättigten Bimsstein oder dreibasisches Calciumphosphat enthält. Die letzte ist mit dem Porzellanrohr des Ofens I verbunden. Das Porzellanrohr, welches auch durch ein Hartglasrohr von sehr grossem Durchmesser (60 mm) ersetzt sein kann, enthält kleine Stückchen Holz- oder Retortenkohle, welche auf beiden Seiten — sie nehmen etwa 200 mm Länge ein — durch lose Asbestpfropfen am Verschieben gehindert werden. Dieses Rohr ist wieder mit zwei mit Bimsstein, der durch starke Schwefelsäure angefeuchtet ist, gefüllte Hufeisenröhren *g* und *h* mit dem Porzellan- oder Glasrohre des zweiten Ofens verbunden. Endlich ist das Rohr dieses Ofens II mit einer rechtwinkelig umgebogenen Leitung versehen, die vorläufig in halb mit Wasser gefüllte Flaschen *k* und *l* führt.

Alle Verbindungen sind durch Gummistopfen, welche am Ende mit Paraffin überzogen sind, hergestellt.

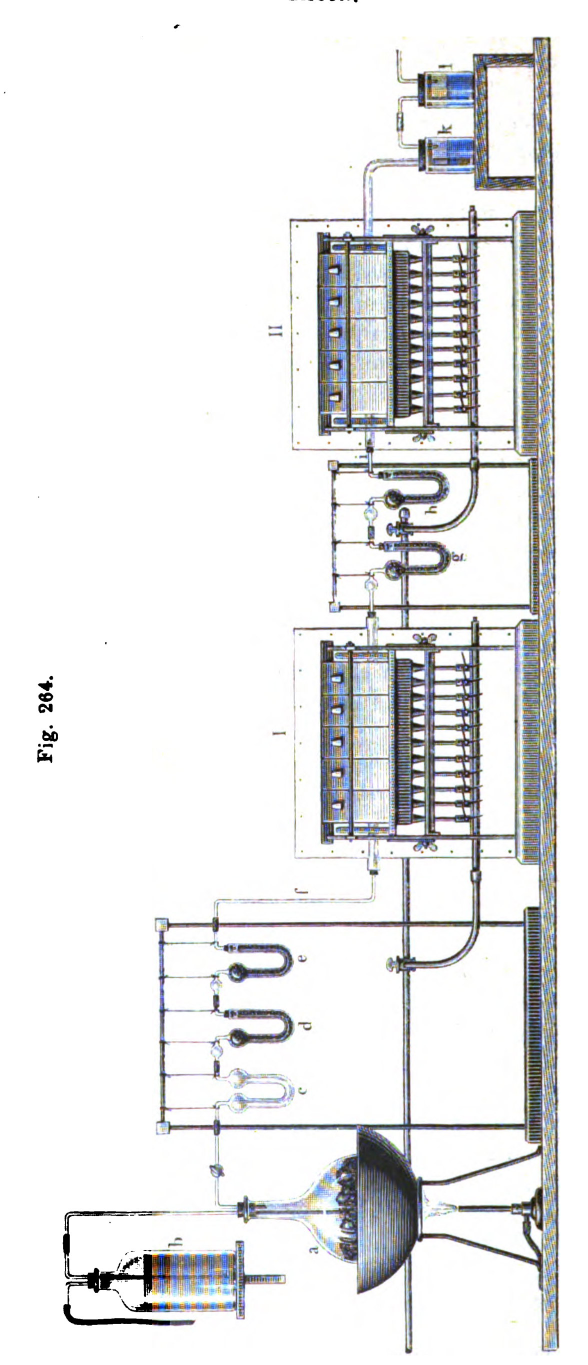
Die Dichtigkeit des Apparates wird durch Durchblasen festgestellt. Hierbei müssen überall bis zum Ende gleich grosse Luftblasen austreten.

Ausführung. Man lässt Salzsäure in die Flasche *a* treten, führt

[1]) Stahl und Eisen 1891, S. 151. — [2]) Chemical Analysis of Iron.



Fig. 264.



Chloreisenverflüchtigungsapparat.

einen schwachen Strom Chlorgas durch den Apparat und zündet die Flamme unter dem Wasserbade an, darauf die Flammen des ersten Ofens I, bis das Rohr dunkelrothglühend wird. Ist der Apparat ganz voll Chlor, so nimmt man den Stopfen des zweiten Ofens am Ende ab, schiebt das Porzellanschiff mit dem Eisenpulver etwa bis in die Mitte — was mit einem Stabe abgemessen wird — ein und lässt den Chlorstrom durch den kalten Ofen 10 bis 15 Minuten strömen, um sicher zu sein, dass aller Sauerstoff entfernt ist. Darauf wird der Apparat wieder geschlossen und nach abermals mehreren Minuten wird der Ofen II entzündet, und zwar kommen zuerst die Brenner am linken Ende an die Reihe.

Die Hitze muss nun genügend steigen, um das Eisenchlorid zu verflüchtigen. Dasselbe setzt sich am kühleren Ende des Rohres an und der Gasstrom muss so langsam sein, dass nichts davon in die Waschflaschen *k* und *l* geräth.

Beginnen diese Dämpfe aufzuhören, so zündet man einen weiteren Brenner nach rechts an, und so fort, bis alle Brenner entzündet sind und alles Eisenchlorid entwichen ist. Dazu gehört Dunkelrothglut des ganzen Rohres. — Nachdem vollständige Abkühlung eingetreten ist, wird das Porzellanschiffchen herausgezogen und unter Luftabschluss in einer Glocke bis zum weiteren Gebrauche für die Verbrennung aufbewahrt.

Vorsichtsmaassregeln. Die Schwierigkeit, einen einerseits ganz sauerstofffreien, andererseits ganz kohlensäurefreien Chlorstrom zu erhalten, beseitigt man am einfachsten dadurch, dass man etwa vorhandene Mengen dieser Gase in dreibasischem Calciumphosphat, welches sich in einer U-Röhre befindet, auffängt, und ausserdem das Gas durch das mit reinem Kohlenstoff gefüllte erhitzte Rohr des Ofens I leitet, in dem alle Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt wird. Endlich wendet man auch wohl zur Verhütung des Rücktrittes von Sauerstoff in den Apparat zahlreiche, mit Chlor gefüllte Röhren an, die an das Ende des Sicherheitsrohres des Kaliapparates angefügt werden. Diese U-förmig gestalteten Röhren müssen übrigens viel Chlor fassen können, da die Reaction sehr stürmisch zu verlaufen pflegt.

β) Methode für manganreicheres Eisen.

Für manganreicheres, aber nicht sehr manganreiches Eisen wird die vorstehend beschriebene Methode bis zum Herausziehen des Schiffchens genau ebenso ausgeführt.

Der im Schiffchen enthaltene Rückstand wird nun aber zur Entfernung des Manganchlorürs mit kaltem Wasser angerührt, dann durch ein Asbestfilter [1]) filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Der Rückstand kommt dann wieder in das Schiffchen und wird darin getrocknet, bevor er verbrannt wird.

---

[1]) Der Asbest für Filter, auf denen Kohlenstoff gesammelt werden soll, muss stets durch Glühen von organischen Substanzen und Kohlensäure befreit worden sein.

Dieser Weg ist ziemlich zeitraubend und oft wendet man daher die unter 1. beschriebene Methode auch für diese Eisensorten an.

γ) Methode für manganreiches Eisen (Spiegeleisen, Ferromangan, Manganstahl).

Das der Regel nach durch Pulverisirung zerkleinerte Eisen wird in dem Porzellanschiffchen wie nach Methode α) behandelt, der Rückstand aber der Kupferammoniumchloridmethode (vgl. S. 612, B. 1, 1, a) unterworfen.

Es muss in den einzelnen Fällen ausprobirt werden, ob diese vereinigte Methode oder etwa die Kupferammoniumchloridmethode allein genauere und schnellere Ergebnisse liefert. Der Regel nach ist die Vereinigung der beiden Methoden vorzuziehen, wenn ein Chlorapparat überhaupt im Laboratorium in regelmässigem Gebrauche ist, anderenfalls aber die andere Methode, weil mit der neuen Zusammenstellung des Chlorapparates zu viel Zeit verloren geht.

b) Verflüchtigung des Eisens durch Salzsäuregas (Methode von Deville).

Der Process wird genau wie der vorhergehende ausgeführt, nur nimmt man statt Chlor vollkommen trockene und sauerstofffreie Salzsäuredämpfe. Man erzeugt die Salzsäure aus haselnussgrossen Stücken Steinsalz mit $^2/_3$ dem Volumen nach mit Wasser verdünnter Schwefelsäure [1]). Die Methode findet wegen der uncontrolirbaren Fehler durch Bildung von Kohlenwasserstoff besser keine Anwendung in Hüttenlaboratorien.

2. Verbrennung des Kohlenstoffs.

Gleichgültig, welche der unter 1. (vgl. S. 612 u. f.) beschriebenen Methoden zur Abscheidung eines allen Kohlenstoff enthaltenden Rückstandes angewandt wurde, so ist doch dieser Rückstand niemals reiner Kohlenstoff. Um daher die Menge des Kohlenstoffs zu bestimmen, wird der letztere zu Kohlensäure verbrannt und in dieser Form in Kalilauge oder Natronkalk aufgefangen und gewogen oder dem Volumen nach gemessen.

Wiederum können die verschiedenen Methoden der Verbrennung, d. h. die Umwandlung des Kohlenstoffs in Kohlensäure mit verschiedenen Methoden der Auffangung der Kohlensäure verbunden werden, obwohl die Regel das Auffangen in Kalilauge bildet. Diese Auffangungsmethoden werden daher unter 3. ebenfalls (S. 626) besonders behandelt werden.

[1]) Blair, p. 121.

1. Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Der nach einem der angegebenen Verfahren abgeschiedene und bei 70° vollkommen getrocknete unreine Kohlenstoff wird in ein Schiffchen gebracht und darin ausgebreitet, oder in dem Schiffchen, in welchem er sich bereits befand, belassen und dann in das Porzellanrohr eines Verbrennungsofens geschoben. Der ganze Apparat, welcher dem zur Verbrennung des Eisens bestimmten gleicht, ist in Fig. 265 (a. f. S.) nochmals wiedergegeben.

Der Apparat ist zweckmässig mit 10 bis 12 Brennern versehen. Das Rohr aus Porzellan oder schwer schmelzbarem Glase ist 625 bis 650 mm lang und 15 mm im Lichten weit. Es ragt mit beiden Enden *f* etwa 150 mm weit aus dem Gestelle heraus und ist dort durch gebogene Bleche vor der Erhitzung geschützt. Gummistopfen verbinden es beiderseitig mit den übrigen Theilen des Apparates. Zweckmässig ist es hier, den dem Kohlensäureauffangungsapparate zugekehrten Stopfen durch ein Stück Gummischlauch zu ersetzen. Der Theil *f* muss dann als schlanke Spitze verlaufen, welche unmittelbar in das U-förmige Rohr *h* einmündet und mit diesem durch den übergeschobenen Gummischlauch verbunden ist. Dies ist wirksamer, als wenn die beiden Rohrstücke stumpf zusammenstossen.

Das Rohr, wenn es aus Glas ist, liegt in einer halbkreisförmigen Eisenrinne auf Asbest und ist durch Thonplatten (*g*) überdeckt (vergl. Fig. 265, a. f. S.); Porzellanröhren werden dagegen unmittelbar erhitzt.

In dieses Rohr kommt an der dem Kohlensäureauffangungsapparate zugekehrten Seite ein lockerer Pfropfen aus geglühtem Asbest, der mit dem erhitzten Raume abschneidet, dahinter eine 5 cm lange Schicht eines geschmolzenen Gemisches von neutralem und saurem Kaliumchromat in groben Stücken und darauf, in etwa zwei Drittel der im Ofen liegenden Rohrlänge, Kupferoxyd.

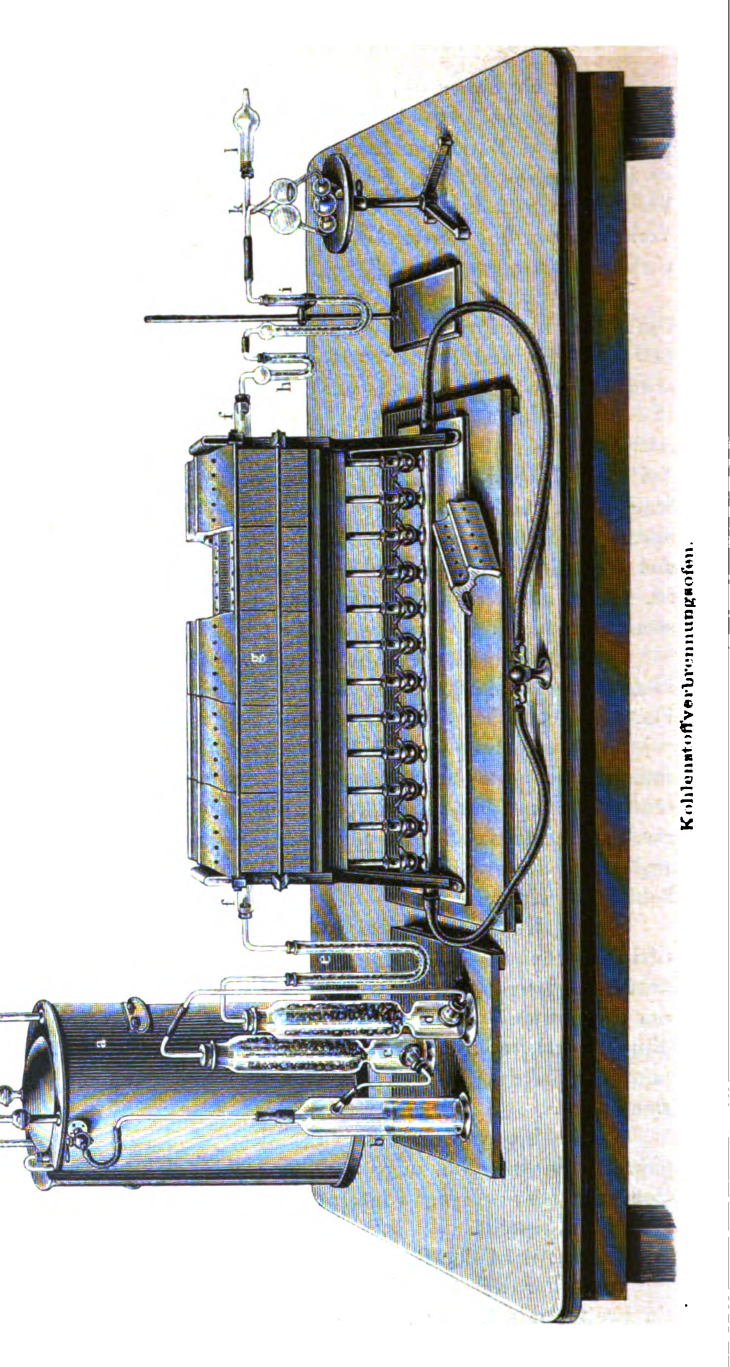
Dieses Kupferoxyd wird aus grobkörnigem, käuflichem (aus Kupfervitriol gewonnenen) dadurch rein hergestellt, dass es unter einem Luftstrome so lange geglüht wird, bis feuchtes Lackmuspapier nicht mehr von der austretenden Luft geröthet wird, oder aus Kupferdrahtgewebe (Kupfergaze) dadurch erzeugt, dass ein 150 mm langes Stück desselben aufgerollt in das Rohr geschoben und unter einem Sauerstoffstrome geglüht wird.

Die Schicht von Kupferoxyd schliesst wiederum ein geglühter Asbestpfropfen ab und dann folgt das den Kohlenrückstand enthaltende Schiffchen, welches, wie erwähnt, gewöhnlich aus Porzellan, zuweilen auch aus Platin besteht.

Darauf wird der Pfropfen mit der Gaszuleitung verbunden.

a ist der mit Sauerstoff gefüllte Gasbehälter, dem der Regel nach ein zweiter mit Luft gefüllter zur Seite steht. Das Gas geht durch eine Waschflasche *b* mit concentrirter Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht und

Fig. 265.



Kohlenstoffverbrennungsofen.

dann durch mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke in *c*, dann durch das mit Kaliumhydroxyd in Stangenform gefüllte Gefäss *d* und das U-förmige Chlorcalciumrohr *e*. Statt der beiden U-Röhren nimmt man auch eine einzige, deren einer Schenkel mit Bimsstein, deren anderer mit Chlorcalcium gefüllt ist. Häufiger führt man zur Reinigung Luft und Sauerstoff zuerst durch destillirte Schwefelsäure (von 1,83 specif. Gewicht), sodann durch gekörnten Natronkalk und endlich durch Chlorcalcium in porösen, entwässerten Stücken.

Je nach dem verfügbaren Platze wendet man diesen Reinigungsapparat doppelt (für Luft und für Sauerstoff) oder nur einfach an. Im letzten Falle ist er am Anfange mit einem Gabelrohre versehen, dessen Zinken mit je einem der beiden Gasbehälter verbunden sind. Indessen ist die doppelte Anordnung viel zweckmässiger als die einfache.

Obwohl es sich empfiehlt, die übrigen Verbindungen am Apparate durch Schliffstücke zu bewirken, so sind doch die Kautschukpfropfen am Verbrennungsrohre schwer zu entbehren. Es ist daher dafür Sorge zu tragen, dass diese sich während des Vorganges nicht erhitzen. Man fühlt sie öfter an, um sich darüber zu vergewissern. Alle sonstigen Verbindungen müssen durch Gummischlauchstücke über die scharf zusammenstossenden oder besser in einander geschobenen Glasrohrenden so gestreift werden, dass jede Berührung der Luft oder des Sauerstoffs mit dem Gummi und die Bildung von kohlenstoffhaltigen Gasen thunlichst ausgeschlossen wird.

Zuvörderst wird der ganze Apparat mit dem Luftbehälter verbunden, das andere Ende des Verbrennungsrohres dagegen mit dem U-Rohr *h*, in dem sich Glasperlen befinden, welche mit gesättigter Chromsäurelösung (etwa 20 Tropfen) befeuchtet sind, oder Bimsstein, welcher mit wasserfreiem Kupfersulfat getränkt ist; ferner mit dem Rohre *i*, welches Chlorcalcium enthält, und dem Kohlensäureauffangungsapparat, hier einem Kaliapparat *kl* (vergl. auch Fig. 261, S. 610).

Das Ende des Ganzen wird zuerst mit einem kurzen Stücke Gummischlauch ausgerüstet, dessen Ende mit einem Glasstabe verschlossen ist. Wird nun der Hahn des Luftbehälters geöffnet, so darf nach kurzer Zeit in der Flasche *b* keine Luftblase mehr aufsteigen, sonst ist der Apparat undicht und muss besser gedichtet werden.

Der Kaliapparat, wenn man diesen anwendet, wird nun abgenommen, gewogen und wieder angesetzt. Der Apparat wird nochmals auf Dichtigkeit geprüft und darauf der Luftstrom hindurchgelassen, während das Kupferoxyd allmählich zur Rothglut erhitzt wird, und zwar von dem Ende nach dem Kaliapparate an vorschreitend. Erst wenn das Kupferoxyd auf dieser Seite des Schiffchens sich ganz in Glut befindet, wird das Schiffchen selbst ins Glühen gebracht. Dabei wird der Luftstrom verstärkt (höchstens zwei Gasblasen in der Secunde in Flasche *b*) und so eine halbe Stunde lang in ihm geglüht; dann legt man den Sauerstoffbehälter statt des Luftbehälters an und glüht fernere zwei Stunden.

Diese Zeit kann, wenn es nicht auf durchaus genaue Ergebnisse ankommt, erheblich abgekürzt werden. Nach Oeffnung aller Brenner genügen dann 15 Minuten zum Durchgang des Sauerstoffs und 15 Minuten zur Verdrängung des Sauerstoffs durch Luft. Das Ende der Kohlenstoffoxydation erkennt man an dem freien Durchgange der Gasblasen durch den Absorptionsapparat.

Gründe der Anordnung und Vorsichtsmaassregeln. Das Kupferoxyd ist hier nicht, wie bei einer Mischung desselben mit zu verbrennenden Körpern der an den Kohlenstoff Sauerstoff abgebende Stoff. Er wird zwar auch hier beständig aus der reducirten Form des Oxyduls oder Metalls durch den eingeführten Sauerstoff zurückoxydirt, indessen besteht seine Wirksamkeit in der Zerlegung etwa gebildeter Kohlenwasserstoffe und der Oxydation entstehenden Kohlenoxyds unter Bildung von Kohlensäure.

Das gekaufte, gereinigte oder selbst hergestellte Kupferoxyd hat, wenn es aus Drahtgewebe durch Oxydation erzeugt wurde, dessen Form beibehalten, sonst ist es ein grobes, grau- bis tiefschwarzes Pulver. Man prüft es auf seine Reinheit durch Glühen in einer Porzellanröhre im Luftstrome. Hierbei darf es weder saure Dämpfe, noch Kohlensäure (von eingemengten organischen Bestandtheilen herrührend), noch Wasser abgeben (vgl. S. 621). Allen Anforderungen genügt ein aus entwässertem Kupfersulfat hergestelltes Kupferoxyd, welches im Windofen stark geglüht war. Ein aus Kupferlösungen durch Aetznatron oder Soda gefälltes Kupferoxyd muss dagegen eine halbe Stunde lang mit verdünnter Salpetersäure (5 Proc.) erhitzt, mit kalkfreiem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht sein, ehe es benutzbar.

Die Reinigungsapparate für Luft und Sauerstoff haben den Zweck, alle Feuchtigkeit und alle Kohlensäure zu absorbiren.

Die Reinigungsapparate für die Verbrennungsgase enthalten nur ausnahmsweise wasserfreies Kupfersulfat zur Absorption von etwa gebildeter Chlorwasserstoffsäure, dagegen stets Chlorcalcium zur Absorption des Wassers.

Die Anwendung von Luft beim Beginn des Glühens hat weniger den Zweck, eine zu schnelle Erhitzung der kohlenstoffhaltigen Substanz und eine damit verbundene Sinterung oder Schmelzung zu verhüten, welche das spätere Eindringen des Sauerstoffs verhindern würde, als vielmehr eine zu stürmische Kohlensäureentwickelung zu verhindern. Der Regel nach genügt für diesen Zweck übrigens die bereits im Apparate enthaltene Luft.

Das nochmalige Durchleiten von Luft am Schlusse der Oxydation ist unentbehrlich und hat den Zweck, alle etwa noch in Röhren befindliche Kohlensäure und den Sauerstoff namentlich aus den Absorptionsgefässen zu verdrängen; denn da der Gewichtsunterschied beider Gasarten sich etwa wie 11 : 10 verhält, so würde ein Belassen von Sauerstoff im Kaliapparate ein zu hohes Gewicht liefern.

Der Rückstand soll keinen Kohlenstoff mehr enthalten. In zweifelhaften Fällen prüft man ihn in einem Gläschen mit verdünnter Salzsäure. Gasentwickelung mit Geruch nach Kohlenwasserstoff ist ein Kennzeichen unvollendeter Verbrennung.

Zur Einführung des Schiffchens in das Verbrennungsrohr bedient man sich eines mit Oesengriff versehenen Stäbchens aus Kupfer oder Platin von abgemessener Länge. Man stösst das Schiffchen nach Anheftung des Kohlensäureabsorptionsapparates bis an die Kupferoxydlage und schliesst schnell das Rohr. Dann prüft man auf Dichtigkeit.

Die Erhitzung muss langsam geschehen. Man beginnt mit den beiden Brennern, die nach dem Absorptionsapparate zu gelegen sind, lässt dann den Brenner am anderen Ende folgen und geht von beiden Seiten so vorwärts, dass die Brenner unter dem Schiffchen zuletzt daran kommen. Die Abkühlung muss langsam erfolgen, um ein Zerspringen des Rohres zu vermeiden.

Bei mehreren sich folgenden Verbrennungen kann der Apparat sofort wieder benutzt werden. Am Abend nimmt man den Kohlensäureabsorptionsapparat ab, stellt ihn unter eine Glocke mit durch Chlorcalcium getrockneter Luft, bringt aber sonst den Apparat wieder vollständig in Ordnung, indem man das Endrohr *l*, welches in allen Fällen angeschlossen bleibt, noch durch ein zweites, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr ergänzt, um jeden Eintritt von Feuchtigkeit von aussen zu vermeiden. Am Morgen heizt man dann den Apparat, während Luft hindurchgeleitet wird, 15 Minuten lang bis auf Rothglut an.

2. Verbrennung mit Chromsäure.

Der nach einem der unter **1.**, S. 612 bis 620 beschriebenen Verfahren abgeschiedene, entweder auf einem Asbestfilter oder im Schiffchen befindliche kohlenstoffhaltige Rückstand wird durch Chromsäure oxydirt und der Kohlenstoff in Kohlensäure umgewandelt, deren Menge auch in diesem Falle auf verschiedene Weise ermittelt werden kann, wenngleich auch hier meistentheils der Kaliabsorptionsapparat zur Anwendung kommt. Es ist wichtig, darauf zu achten, dass der kohlenstoffhaltige Rückstand ohne Anwendung von Wasser in das Oxydationsgefäss gebracht werde, um jede Verdünnung der Chromsäure zu vermeiden.

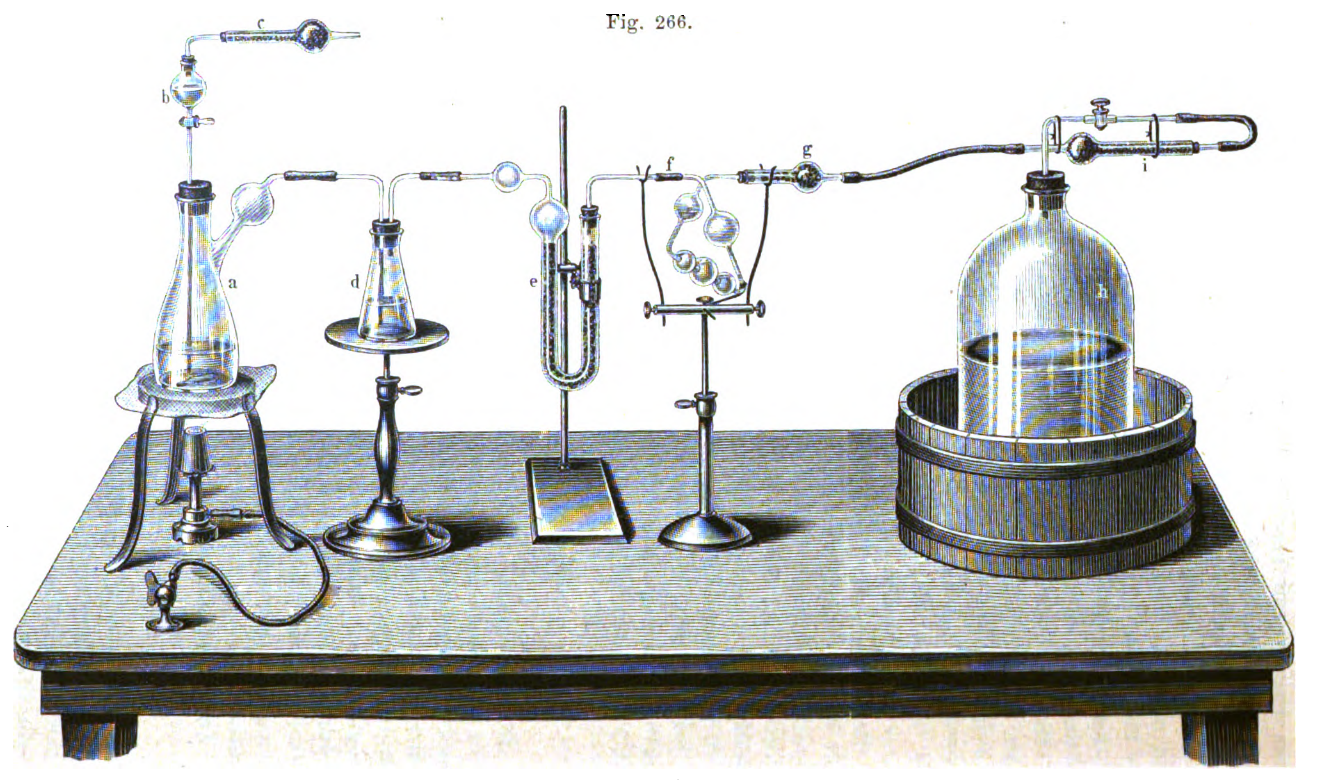
Zwei Oxydationsapparate sind gebräuchlich.

a) Ullgrenscher Apparat.

Derselbe ist in Fig. 266 (a. f. S.) abgebildet.

Der Trichter oder das Schiffchen kommen mit dem Inhalt in die tubulirte Kochflasche *a* von etwa 500 ccm Inhalt. Mit dieser Flasche ist ein mit Glashahn versehenes Füllgefäss *b* verbunden, welches ein mit Stückchen Kaliumhydroxyd gefülltes Trockenrohr *c* zum Verhüten des

Fig. 266.



Ullgrenscher Apparat.

Eintrittes von Feuchtigkeit besitzt, und mit Chromsäurelösung in Menge von 10 ccm gefüllt ist. Diese ist durch Auflösen von 30 g käuflicher Chromsäure in 100 ccm Wasser hergestellt.

Bevor man jedoch die Chromsäure einfüllt und sie zu dem Kohlenstoff fliessen lässt, prüft man den Apparat auf Dichtigkeit. Derselbe ist nämlich vermittelst des Tubulus mit einer Waschflasche *d* von 100 ccm Inhalt, die zu einem Drittel mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, verbunden. An die Waschflasche schliesst sich ein Chlorcalciumrohr *e*, der Kaliabsorptionsapparat *f* und ein zweites Chlorcalciumrohr *g*, sowie ein mit Kalihydrat in der Kugel und Chlorcalcium im geraden Theile versehenes Sicherheitsrohr *i*. Daran ist endlich ein Aspirator *h*, eine Flasche ohne Boden, angeschlossen.

Während der Absorptionsapparat gewogen wird, ist der Kautschukschlauch des Aspirators mit dem Rohre von *e* unmittelbar verbunden, und es wird ein Strom von Luft, die in *c* kohlensäurefrei geworden ist, durchgesaugt, um kohlensäurefreie Füllung des Ganzen zu erzielen.

Nachdem der Kaliapparat wieder eingeschaltet ist, öffnet man nochmals den Hahn des Aspirators und prüft den Apparat im ganzen auf seine Dichtigkeit, entfernt dann das Rohr *c* und lässt die darauf in *b* eingefüllten 10 ccm Chromsäure langsam in das Gefäss *a* treten, nachdem das Rohr *c* wieder angesetzt und der Hahn unterhalb *b* geöffnet war. Hierauf wird der Hahn abermals geschlossen und in dasselbe Gefäss *b* werden 50 ccm concentrirte Schwefelsäure gefüllt. Dieselbe wird nach Wiederansetzung des Rohres *c* langsam und unter Umschütteln in das Gefäss *a* eingelassen. Der Hahn unterhalb *b* wird geschlossen, die Flamme entzündet und *a* gelinde erwärmt. Die sehr bald beginnende Kohlensäureentwickelung wird durch die Höhe der Flamme so geregelt, dass secundlich zwei bis drei Gasblasen durch die Waschflasche *d* treten. Erst wenn die Gasentwickelung sehr nachlässt, wird die Flüssigkeit in *a* kurze Zeit bis zum völligen Sieden erhitzt. Hierauf wird die Flamme gelöscht und der Hahn unter *b* geöffnet, während der Hahn des Aspirators geschlossen bleibt. Ist alles kalt geworden, so wird vermittelst des Aspirators, dessen Hahn wieder geöffnet ist, Luft durch den Apparat gesaugt, um alle Kohlensäure in den Kaliapparat zu führen.

Die ältere Modification des Apparates [1]) enthält zwischen Lösungsapparat und mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein eine Condensationskugel, hierauf ein 600 mm langes Chlorcalciumrohr, dann den Kohlensäureabsorptionsapparat mit Rohr zum Schutze gegen den Rücktritt von Luft.

b) Finkenerscher Apparat.

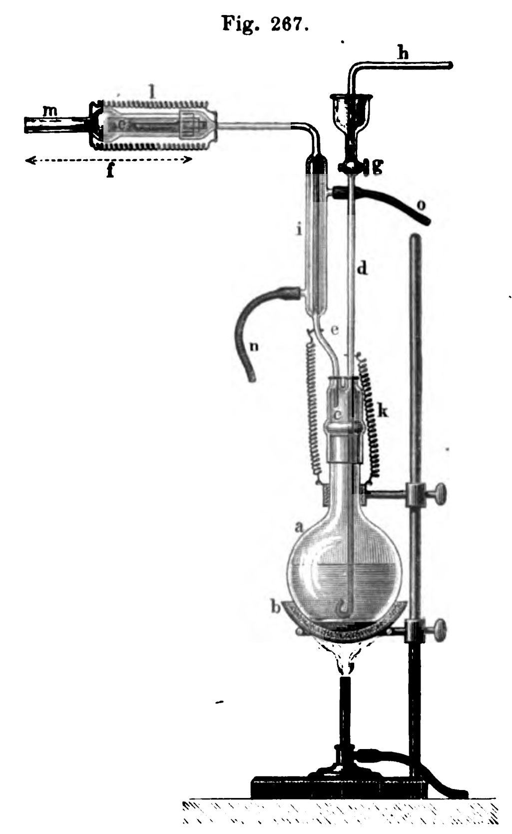
Der Finkenersche Apparat hat den Vorzug, alle Kautschukverbindungen zu vermeiden. Die Verschlüsse bestehen in eingeschliffenen

[1]) Vergl. Kerl, Probirkunst, S. 441.

Röhren, welche durch federnde Drahtspiralen zusammengehalten werden. Ein Austreten von Säuredämpfen wird durch Condensation vermittelst Kalilauge verhindert.

Der Kolben *a* (Fig. 267), welcher den Kohlenstoff aufnimmt, steht auf einem mit Asbest überzogenen Drahtnetze *b*. Der durch Hahn *g* verschliessbare Trichter führt Chromsäure und Schwefelsäure zu. Das Rohr *h* dient zum Einblasen von (kohlenstofffreier) Luft bei etwaigen Verstopfungen.

Fig. 267.



Finkenerscher Chromsäureapparat.

Der Kolben *a* ist mittelst eingeschliffenen Glasstopfens *c* verschlossen. Er ist neben dem Füllrohr *d* von dem Abzugsrohr *e* durchzogen, welches zuerst durch einen Kühler *i*, dem das Kühlwasser durch *n* zu-, durch *o* abgeführt wird, läuft. Beide sind durch Federn *k* festgehalten. Ein offenes Röhrchen liegt lose in dem Rohr *f*. In dem ersteren befindet sich wasserfreie Phosphorsäure. Die Mündung des Rohres *f* ist lose mit Glaswolle verschlossen. Der Anschluss an das Leitungsrohr ist wieder durch Spiralfedern *l* gesichert. Das Ende *m* schliesst an den Kaliapparat.

Ist der Apparat zusammengesetzt und auf Dichtigkeit geprüft, so wird zuerst die Chromsäure, dann die Schwefelsäure zugelassen und im übrigen, wie vorher unter a) angegeben, verfahren. Gewöhnlich genügt die einfache Füllung des Kühlers für eine Probe.

Zur Vermeidung von Entwickelung von Kohlenwasserstoffen ist das vorher (S. 627) angegebene Quantum Schwefelsäure (50 ccm auf 1 bis 5 g Eisen, S. 612) stets als Minimum einzuhalten.

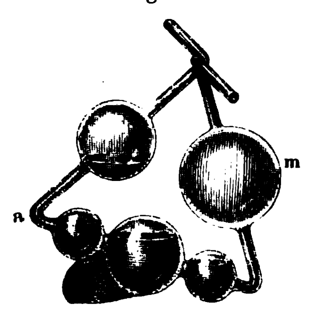
3. Bestimmung der durch die Verbrennung erzeugten Kohlensäure.

1. Auffangung der Kohlensäure in Kalilauge.

Der Kaliumhydroxydapparat, kurz Kaliapparat genannt, besteht der Regel nach aus einer zu fünf Kugeln ausgeblasenen Glasröhre von der Form der Fig. 268.

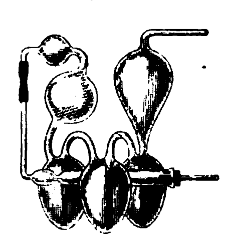
Zur Füllung dient eine Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser. Man saugt die Lösung durch das der Kugel *m* zuliegende Ende des Rohres auf bis zu einer Füllung, die der Abbildung entspricht, trocknet das betreffende Ende innen und aussen gut mit Filtrirpapier

Fig. 268.



Kaliapparat.

Fig. 269.



Geisslerscher Kaliapparat.

und verbindet den Apparat in der Stellung, die gezeichnet ist, mit dem Verbrennungsapparate, so dass der kohlensäurehaltige Gasstrom zuerst in *m* eintritt und dann seinen Weg aus einer Kugel in die andere jedesmal durch die Flüssigkeit hindurch nehmen muss. An das eine Ende des Kaliapparates wird ein mit Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr geschlossen, welches beim Wägen daran bleibt.

Dieses Schutzrohr hat zweckmässiger Weise die Form des Rohres *g* (Fig. 266, S. 626) und ist in der Kugel mit etwas Baumwolle gefüllt, die in das ausgezogene Rohr hineinragt; darauf kommen einige Stücke Aetznatron, während in das weitere Rohrstück Chlorkaliumstücke gebracht sind, die am vorderen Ende ebenfalls durch einen Baumwollenpfropfen festgehalten werden. Dieser Apparat wird mit dem der Kugel *m* entgegengesetzten Ende des Kaliapparates durch einen trockenen Kork verbunden. Die beiden offenen Enden des Kaliapparates und des Schutzrohres werden durch kleine Korkpfropfen oder besser noch durch Gummikappen verschlossen.

Der ganze Apparat — bei minderer Vorsicht allein der an beiden Enden verschlossene Kaliapparat ohne Schutzrohr — kommt nun auf die Wage, nachdem man sich überzeugt hat, dass er aussen ganz trocken ist. Er bleibt hier etwa 20 Minuten, um die Temperatur des Wagegehäuses anzunehmen. Hierauf entfernt man für einen Augenblick die Verschlüsse an beiden Seiten zum Ausgleich des inneren und äusseren Druckes, verschliesst wieder, wartet noch fünf Minuten, wägt, notirt das Gewicht und bringt den Kaliapparat in Verbindung mit dem Verbrennungsapparate.

An Stelle dieses Apparates dient auch der in Fig. 269 abgebildete, bereits S. 610 beschriebene Geisslersche Apparat. Man giebt ihm in dem Laboratorium der Berliner Bergakademie besonders wegen seiner grossen Handlichkeit den Vorzug. An Stelle des Trockenröhrchens (*g*, Fig. 266) ist das Horizontalrohr getreten, welches mit Phosphorsäureanhydrid angefüllt ist und diejenige Feuchtigkeit aufnimmt, die durch den Luftstrom aus der Kalilauge mitgenommen worden ist.

Nach vollendeter Operation werden die Enden des Kaliapparates wieder verschlossen. Der Apparat wird sorgfältig aussen getrocknet und mit gleicher Vorsicht, wie vorher angegeben wurde, gewogen.

Die Zunahme des Gewichtes bedeutet Kohlensäure, welcher 27,27 (genauer 27,2727....) Proc. Kohlenstoff entsprechen, oder deren Gewicht mit $^3/_{11}$ multiplicirt den Kohlenstoffgehalt ergiebt.

Hat nach mehrmaliger Benutzung das Gewicht des Apparates gegen 5 g zugenommen, so ist eine neue Füllung erforderlich.

2. Absorption mit Natronkalk.

Statt der Kalilauge wird auch Natronkalk angewandt.

Herstellung. Aus reinem, krystallisirtem, kohlensaurem Natron hergestellte Natronlauge wird zum Löschen kaustischen Kalkes benutzt, so dass auf 1 Thl. in der Lauge enthaltenen Natriumhydroxyds 2 Thle. wasserfreier Kalk kommen. Das Ganze wird in einem eisernen Gefässe zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel geglüht. Die noch warme Masse wird gestossen und durch ein Blechsieb mit 3 mm-Oeffnungen geschlagen. Das beim zweiten Absieben durch ein 2 mm-Sieb erhaltene Grobe dient zur Probe.

Das in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrte Präparat wird zum Gebrauche in zwei U-förmige Röhren von 110 mm Länge und 12 mm Weite zu fünf Sechstel des vorhandenen Raumes gefüllt [1]). In den freien Raum an beiden Enden kommt Chlorcalcium.

Im übrigen wird wie mit dem Kaliapparat verfahren.

Als Ersatz des Natronkalkes dient nach Johnson [2]) auch ein Ge-

---

[1]) Kerl, Probirkunst, S. 440. — [2]) Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 65.

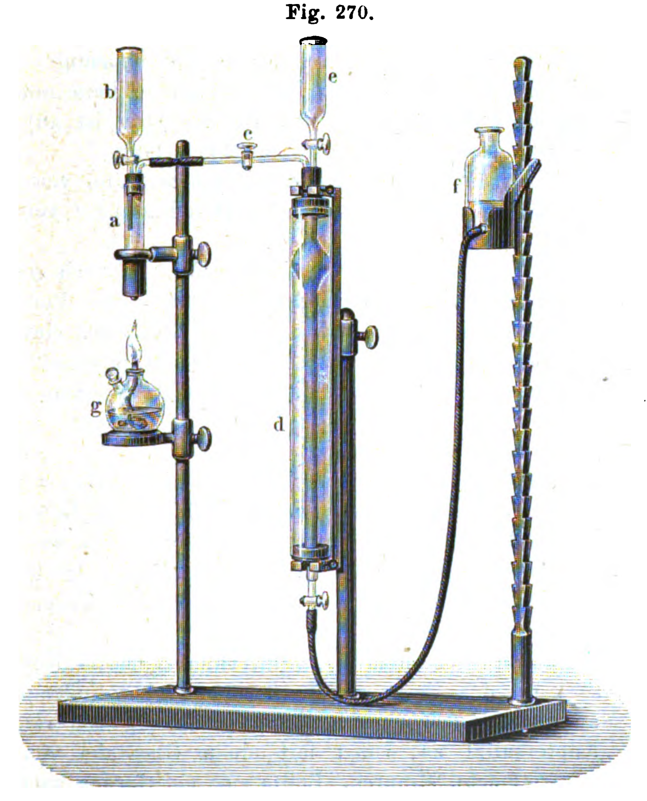
menge von 1 Vol. trockenem Natrium-Carbonat oder Sulfat mit 1 Vol. trockenem Kaliumhydroxyd.

Vergleich. Die Bereitung der Kaliumhydroxydlauge ist weit einfacher als die solcher Präparate und deshalb verdient die Methode nach 1. den Vorzug.

3. Messung der Kohlensäure.

Die Methode der Messung der Kohlensäure an Stelle der Wägung derselben hat, dem ersten Anscheine nach, den Vorzug grosser Genauig-

Fig. 270.



Wiborghs Kohlensäure-Messapparat.

keit. So z. B. lässt sich weniger als 0,0001 g Kohlensäure mit den üblichen chemischen Wagen nicht mehr wägen, nimmt aber einen wohl messbaren Raum ein. 0,05 ccm entsprechen 0,001 g.

Wiborghs Methode. Der Apparat nach Wiborghs Angabe besteht, wie Fig. 270 zeigt, aus einem Probircylinder *a* von 140 mm Länge

und 20 mm lichtem Durchmesser [1]). Er ist aus dickem Glase hergestellt und besitzt einen nach aussen gebogenen Rand zur Aufnahme eines doppelt durchbohrten Kautschukpfropfens. Durch denselben werden eine mit Hahn versehene Trichterröhre *b* und ein ebenfalls mit Hahn *c* versehenes Leitungsrohr geführt.

Das letztere besteht aus zwei vermittelst Kautschukschlauchstückes verbundenen Theilen, deren zweiter als Knierohr durch den Kautschukpfropfen der Bürette *d* führt. Der Abstand zwischen Probecylinder und Bürette beträgt etwa 200 mm, die lichte Weite der Leitungsröhren 2 mm. Das Leitungsrohr schneidet mit der unteren Fläche des auf der Bürette befindlichen Stopfens ab, während das durch denselben geführte Trichterrohr *e* 15 bis 20 mm tiefer mündet.

Die Bürette *d* fasst etwa 60 ccm, ist unten graduirt, hat hier einen Durchmesser von 9 mm und erweitert sich oben birnenförmig auf 16 mm. Die Birne hat 25 ccm Fassungsraum. Im graduirten Theile nimmt jeder Cubikcentimeter etwa 15 mm Höhe ein. Die Theilung ist auf 0,1 oder besser auf 0,05 ccm gestellt und wenigstens 20 cm lang.

Die Bürette ist am unteren Ende mit einem Hahn versehen und steht durch einen Schlauch mit einer tubulirten Flasche *f* von 200 ccm Inhalt in Verbindung.

Der Probecylinder wird in eine Hülse von Messingblech gesetzt und direct durch eine Spiritus- oder Gasflamme erhitzt. Die Bürette steht in einem mit Wasser gefüllten Glasrohre zur Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur. Die Wasserflasche *f* steht auf einem auf- und abstellbaren Untersatze oder hängt, wie die Figur zeigt, an einem gezahnten Ständer.

Ausführung der Probe. Das Probematerial, welches sehr fein sein muss — wenn man Eisen anwendet, werden 0,2 g Roheisen oder 0,1 g schmiedbares Eisen eingewogen und zwar in Spänen, welche durch 1,5 mm weite Sieblöcher gehen —, wird auf den Boden des Probecylinders geschüttet. An den Wänden des Glases darf nichts hängen bleiben; geschieht dies, muss es sorgfältig abgepinselt werden.

Wendet man zur Abscheidung des Kohlenstoffs die Kupfersulfatprobe an, so kann das Eisen gleich in dem Probecylinder behandelt werden. Man giesst 4 ccm einer gesättigten Lösung von reinem krystallisirten Kupfersulfat zu, rührt mit einem Glasstabe von Zeit zu Zeit um und wartet zehn Minuten. Sollte sich ein Geruch nach Kohlenwasserstoff bemerkbar machen, so hört man bereits nach drei bis vier Minuten auf. Unterdessen wägt man 1,2 g krystallisirte Chromsäure in einem kleinen Porzellantiegel ab, schüttet sie dann in den Probecylinder und rührt wieder mit dem Glasstabe um. Der Glasstab wird mit einigen Tropfen Wasser (höchstens 1 ccm) abgespült, das Wasser durch vor-

---

[1]) Kerl, Fortschritte der Probirkunst, Fig. 25.

sichtiges Schütteln mit der Lösung vermischt, dann wird der heiss gewordene Probecylinder durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt.

Die Wasserflasche *f* wird jetzt so hoch gestellt, dass das Wasser in der Bürette *d* bis über die birnenförmige Erweiterung aufsteigt; dann wird durch die Trichterröhre der Bürette so viel Wasser eingelassen, dass die Röhre unterhalb des Hahnes ganz gefüllt ist.

Der Leitungshahn *c* zwischen Probecylinder und Bürette und der Hahn der Bürette werden geöffnet, der obere Hahn der Bürette wird geschlossen gehalten. Nachdem der Probecylinder aus dem Wasser herausgenommen ist, wird er sorgfältig abgetrocknet.

In den Kautschukpfropfen des Probecylinders wird die knieförmige Leitungsröhre eingesetzt und so lange der Hahn der Trichterröhre geöffnet gehalten; dann wird die Messinghülse angebracht, der Probecylinder eingesetzt, der Hahn der Trichterröhre geschlossen, die Wasserflasche gesenkt, bis der Innendruck etwas unter den der Atmosphäre kommt.

In die Trichterröhre des Probecylinders werden sodann 8 ccm Schwefelsäure von 1,7 specif. Gewicht (100 Vol. Schwefelsäure von 1,83 specif. Gewicht auf 20 Volumen Wasser) bei schwacher Oeffnung des Hahnes tropfenweise in den Probecylinder hinabgelassen. Ist sie bis zum Hahn hinabgesunken, so wird dieser geschlossen, die Flamme entzündet und gelinde erhitzt. Allmählich wird so der Inhalt bis zum Kochen gebracht. Nach zehn Minuten Sieden ist die Operation beendigt. Währenddessen sinkt der Wasserstand in der Bürette. Man stellt daher die Bürette tiefer, um einen hohen Druck und damit verbundenen Kohlensäureverlust durch die Dichtungsstellen der Hähne zu vermeiden.

Man löscht die Lampe *g* und kühlt 15 Minuten.

Jetzt wird die Trichterröhre des Probecylinders mit Wasser gefüllt und dieses in solchen Mengen in den Probecylinder hinabgelassen, bis dieser und das Leitungsrohr gefüllt ist. Dann wird der Hahn der letzteren geschlossen und die Leitungsröhre vom Probecylinder gelöst.

Nach einigen Minuten Ruhe wird der Wasserstand in der Bürette abgelesen, nachdem dessen Oberfläche mit der in der Waschflasche eingestellt ist. Hierauf wird der Druck in der Bürette durch Tieferstellung der Wasserflasche etwas gemindert, sodann der untere Hahn geschlossen und in die Trichterröhre Kalilösung (einige Cubikcentimeter einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser) gegossen, die man tropfenweise in die Bürette einfliessen lässt.

Noch ehe alle Kalilösung in die Bürette hineingenommen ist, wird der Hahn geschlossen und die Bürette einige Male hin- und hergeneigt. Nach Oeffnung des unteren Hahnes steigt, der Absorption von Kohlensäure entsprechend, das Wasser in der Bürette. Nun werden beide Wasserflächen (in der Bürette und in der Wasserflasche) wieder in gleiche Ebene gebracht und die Ablesung wird vorgenommen.

Der Unterschied zwischen der ersten und dieser Ablesung giebt das Volumen der Kohlensäure an.

Bei bestimmter Temperatur muss dem absorbirten Kohlensäurevolumen ein bestimmter Kohlenstoffgehalt entsprechen, z. B. bei 0,2 g Eisen 1 ccm Kohlensäure bei 18° C. = 0,253 Proc. Kohlenstoff; man braucht also nur die abgelesene Differenz in Cubikcentimetern mit 0,253 zu multipliciren, um den Kohlenstoffgehalt zu finden; aber da das Wasser etwas Kohlensäure absorbirt, so ist nach Wiborgh's genauer Ermittelung bei Einhaltung der angegeben Grösse und Menge für Roheisen der Multiplicator 0,28, für schmiedbares Eisen 0,29 zu wählen.

Werden statt 0,2 g Eisen nur 0,1 g verwendet, so muss diese Zahl verdoppelt werden. Ist die Temperatur über oder unter 18° C., so dividirt oder multiplicirt man die gefundene Zahl mit $1 \times 0{,}00367\,t$, worin t den Temperaturunterschied bedeutet.

Nach jeder Bestimmung wird durch Hoch- und Niedrigstellen der Wasserflasche der ganze Apparat mit etwas verdünnter Salzsäure gereinigt und dann ausgespült.

Die Methode ist in 45 Minuten auszuführen.

Methode von Lunge und Marchlewski[1]. Während Wiborgh zuerst die aus dem Kohlenstoffe des Eisens durch Verbrennung in Schwefel- und Chromsäure entwickelte Kohlensäure dem Volumen nach bestimmte[2], Reis und Thörner die Methode verbesserten, brachte sie Lunge[3] auf ihren gegenwärtigen Stand. Das Eisen wird nach demselben in der S. 613 angegebenen Art durch Kupfersulfat gelöst. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wird in der Flüssigkeit selbst durch Chromsäure oxydirt und die Kohlensäure im Gaszustande gemessen. Da das Austreiben der in der Flüssigkeit verbleibenden Kohlensäure durch Kochen indessen erhebliche Fehler bewirkt, so wird dies durch Luftverdünnung und schliesslich durch Sauerstoffeinführung hervorgerufen. Man fängt die Kohlensäure über Quecksilber auf.

Man braucht als Reagentien:

1. gesättigte neutrale Kupfervitriollösung,
2. Lösung von 100 g Chromsäure in 100 ccm Wasser,
3. Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,65 mit Chromsäure gesättigt,
4. „ „ „ „ 1,71 „ „ „
5. „ „ „ „ 1,10 „ „ „
6. Wasserstoffsuperoxyd.

Die Menge derselben zeigt die folgende Tabelle:

---

[1]) Stahl und Eisen 1891, S. 666. — [2]) Stahl und Eisen 1887, S. 465. — [3]) Stahl und Eisen 1891, S. 666.

Kohlenstoffgehalt in Proc.	Eisen Gramm	Kupferlösung ccm	Chromsäurelös. ccm	Säure von 1,65	Säure von 1,71	Säure von 1,10	Wasserstoffsuperoxyd
über 1,5	0,4—0,5	5	5	135	—	30	1
1,5—0,8	1	10	10	130	—	25	2
0,8—0,5	2	20	20	130	—	5	2
0,5—0,25	3	50	45	—	75	5	2
unter 0,25	5	50	50	—	70	5	2

Naturgemäss muss die Temperatur und der Barometerstand stets gleich sein, oder die vorhandenen Spannungen müssen auf 0° C. und 760 mm reducirt werden [1]), oder man benutzt einen bestimmten gleichen Gegendruck [2]).

Nachtheile der gasvolumetrischen Methoden. Die Methoden arbeiten mit sehr kleinen Mengen und bringen daher alle Fehler der Wägung und alle Verluste zu erheblichem Ausdrucke. In der Berliner Bergakademie macht man daher von ihnen keinen Gebrauch, und zwar um so weniger, als sich ein Vortheil weder in Bezug auf Genauigkeit gegen die Gewichtsbestimmungen der Kohlensäure, für welche man weit grössere Mengen (über 5 g) Eisen benutzen kann, noch besonders in Bezug auf Schnelligkeit herausgestellt hat.

Dass das Auffangen der Kohlensäure über Quecksilber zweckmässiger ist, als das über Wasser, erklärt sich aus der Absorption der Kohlensäure in Wasser.

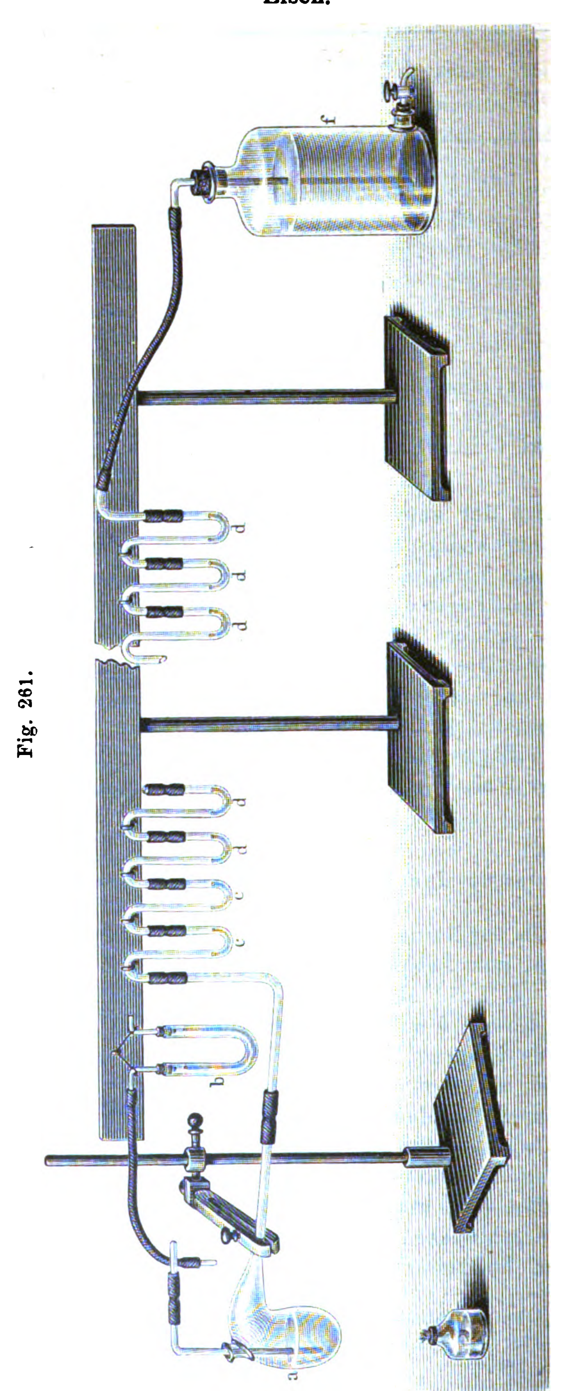
4. Bestimmung der Kohlensäure durch Farbenwirkung.

Die Methode zur Bestimmung der Kohlensäure durch Farbenwirkung wird nur selten, zum Beispiel in Terrenoire, benutzt. Der Apparat ist in Fig. 271 [3]) (a. f. S.) abgebildet. Das abgewogene Eisen in Spänen kommt in den Kolben *a* mit 5 g Kupfersulfat und 30 bis 40 ccm Wasser. Es wird gelinde erwärmt, bis alles Eisen aufgelöst ist; man zieht die klare Flüssigkeit ab, fügt 30 bis 35 ccm concentrirte Schwefelsäure und nach eingetretener Abkühlung 4 bis 5 g reine krystallisirte Chromsäure zu.

Nunmehr wird der mit Sicherheitsröhre *b* (vgl. S. 626) ausgestattete Kolben mit den Waschröhren *c* verbunden, deren jede etwas Wasser zum Zurückhalten etwa mitgerissener Säure enthält. An diese sind die je nach Bedarf zahlreichen gebogenen Röhren *d* angeschlossen, deren jede mit 1 ccm Kaliumcarbonatlösung gefüllt ist. *b* wird mit einem

[1]) Hierzu giebt es Tabellen von Jüptner und Lunge, vergl. Stahl und Eisen 1891, S. 672. — [2]) Lunge, Stahl und Eisen, S. 667. — [3]) Stahl und Eisen 1891, I, S. 260.

Fig. 261.



Kohlensäurebestimmungs-Apparat.

Luftbehälter verbunden und darauf wird der Kolben *a* erhitzt, und zwar so stark als möglich, ohne dass Ueberkochen erfolgt. Schliesslich lässt man Luft durchtreten, um alle Kohlensäure zu verdrängen.

Durch den Aspirator *f* wird die Kohlensäure während der Entwickelung angesaugt. Die Potaschenlösung wird durch Lösung von 4,65 g reinem Kaliumcarbonat in einem Liter Wasser hergestellt. Es entspricht dann 1 ccm = 0,0005 Kohlenstoff.

Die Potaschenlösung wird kurz vor dem Gebrauche mit 0,25 g Kaliummanganat auf 60 ccm Flüssigkeit versetzt. Die durchgehende Kohlensäure sättigt zuerst alles Kaliumcarbonat und färbt dann durch Umwandlung des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat die Flüssigkeit.

Je ein Röhrchen entspricht 0,005 g Kohlenstoff und die Zahl der Röhrchen, welche gefärbt wurden, hiermit multiplicirt, giebt den Gesammtkohlenstoff.

Um indessen genau zu verfahren, ermittelt man empirisch durch Verbrennung reinen Kohlenstoffs den Sättigungsgrad (0,0441 g Na_2CO_3 = 0,005 g C).

Nachtheil der Methode. Die Methode kann nicht empfohlen werden, da es offenbar ebenso leicht und ebenso schnell ausführbar ist, die Kohlensäure dem Gewichte nach zu bestimmen, ohne dass erst empirisch zu ermittelnde Fehlerquellen eingeführt zu werden brauchen.

C. Lösung des Eisens und Wägung des Kohlenstoffs als solches.

Zur Lösung des Eisens zum Zwecke, den Kohlenstoff rein zurückzuhalten, eignet sich nur die Methode von Pearce und McCreath, d. h. die Lösung in dem Doppelsalze des Chlorids von Kupfer und Ammonium (S. 612), oder diejenige von Eggertz, d. h. die Lösung in Jod oder Brom (S. 614).

Während auch diese letzten Methoden nur unter Anwendung grosser Vorsicht einigermaassen zuverlässige Ergebnisse liefern, sind alle übrigen, einschliesslich der elektrolytischen von Weyl, unbrauchbar, selbst für schnelle, nur vergleichende Bestimmungen. Da sie indessen in einzelnen Hüttenlaboratorien Anwendung finden, so werden sie im folgenden, wenn auch nur thunlichst kurz, beschrieben werden.

a) Methode mit Doppelsalz von Kupferchlorid und Chlorammonium.

1 g Roheisen wird mit 100 ccm einer neutralen, gesättigten Lösung des Doppelsalzes, oder 3 g schmiedbares Eisen werden mit 250 ccm derselben Lösung übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur einige Minuten umgerührt.

Je mehr man die Doppelsalzlösung mit dem Eisen umrührt, um so schneller geht die Lösung des Eisens und der Niederschlag von Kupfer von statten. Dann wird die Lösung im Wasserbade erneuert, jedoch nie über 60 bis 70° C. erhitzt und dabei öfters umgerührt.

Es bildet sich aus

$$Fe + CuCl_2 = FeCl_2 + Cu$$

und aus

$$Cu + CuCl_2 = 2\,CuCl.$$

Das Chlorammonium trägt zur Löslichkeit des Kupfers bei.

An der Oberfläche scheidet sich stets etwas basisches Eisenchlorid aus, was von einer geringen Oxydation herrührt.

Sobald das niedergeschlagene Kupfer ganz oder nahezu gelöst ist, gewöhnlich in einer halben Stunde nach Zufügung der Lösung zu den Eisenspänen, werden 10 ccm heisse verdünnte Salzsäure (1 Thl. Säure in 5 Thln. Wasser) so in das Becherglas geschüttet, dass die Säure über die Oberfläche der Flüssigkeit läuft.

Der Schaum basischen Salzes löst sich dann sofort. Ist die Oberfläche klar, so rührt man ordentlich um, lässt einige Minuten zum Absetzen der kohligen Substanz stehen und filtrirt.

Die Filtration geschieht nach den weiter unten angegebenen Regeln durch einen durchlochten Platintrichter oder durch eins von zwei gleich schweren Papierfiltern.

Nach der Trocknung bei 100° C. wird gewogen und nach der Verbrennung im Platintiegel nochmals. Diese Verbrennung wird so ausgeführt, wie weiter unten angegeben ist. Die Differenz ist Kohlenstoff.

Die Methode steht an Genauigkeit weit hinter der der Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung und Bestimmung der Kohlensäure zurück, da die kohlige Substanz nicht reine Kohle ist, sondern nur durchschnittlich 70 Proc. Kohlenstoff enthält.

b) Jod- und Brom-Methoden.

Jod-Methode.

5 g Späne werden bei beständiger Kühlung mit Schnee oder Eis in einem Becherglase mit eiskaltem (ausgekochtem) Wasser übergossen, um alle Luft zu entfernen. Dann werden 28 bis 30 g Jod langsam unter Umrühren und Vermeiden jeder Temperatursteigerung zugefügt. Nach einigen Stunden hat sich die unlösliche Substanz abgeschieden. Man giesst die Lösung ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und giesst wieder ab, fügt endlich einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu und sieht, ob Wasserstoffbläschen entweichen. In diesem Falle war noch nicht alles Eisen gelöst und es muss nach Abguss des sauren Wassers und völligem Auswaschen eine weitere Behandlung mit Jod erfolgen, sonst aber wird ausgewaschen und die unlösliche Substanz, welche aus Kohle, Schlacke,

Eisenoxyd und Kieselsäure bestehen kann, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, vom Filter in eine Platin- oder Silberschale abgespült und zur Trockne verdampft, dann verbrannt. Die Differenz der Gewichte vor und nach der Verbrennung giebt den Kohlenstoff an. Der Kohlenstoff ist indessen nicht rein, sondern enthält nur 59 Proc. Kohlenstoff, übrigens auch Jod, etwa 10 Proc., so dass eine Verbrennung in Chromsäure und Schwefelsäure nicht erfolgen könnte, wenn man etwa den Kohlenstoff als Kohlensäure wägen wollte.

Man benutzt diese Probe zwar nur zur Bestimmung des amorphen Kohlenstoffs, aber auch hierfür ist sie zu ungenau.

Brom-Methode.

Bei der Brom-Methode, welche noch grössere Vorsicht und beständige Abkühlung der Flüssigkeiten auf annähernd 0° erfordert, werden 10 ccm Brom zu 5 g Eisen gefügt. Ein Kohlenstoffverlust ist hierbei durch Kohlenwasserstoffbildung fast unvermeidlich. Im übrigen ist die Ausführung der Methode die gleiche wie die der Jod-Methode.

Filtration und Verbrennung.

Filtration.

Die Filtration kohlenstoffhaltiger Substanz wird zwar der Regel nach verschieden ausgeführt, je nachdem die durch Verbrennung entstehende Kohlensäure bestimmt werden oder nur die Differenz der Gewichte vor und nach der Verbrennung für die Menge des Kohlenstoffs maassgebend sein soll, indessen kommen Asbestfilter für beide Methoden zur Anwendung und für ihre Benutzung gelten die gleichen Vorsichtsmaassregeln.

Filtriren auf Asbestfilter.

Eine Glasröhre von etwa 75 mm Länge und 15 bis 20 mm Weite wird an einem Ende zu einer 4 mm weiten Spitze ausgezogen, oder es wird ein Glastrichter mit 40 bis 50 cm langer Abflussröhre benutzt. Die Spitze des Rohres oder der unterste Theil des Trichters wird mit Glasperlchen gefüllt (es genügt auch eine Perle von passender Grösse), und darauf wird der feinfaserige, vorher sorgfältig mit Salzsäure ausgekochte und ausgewaschene, auch wohl ausgeglühte Asbest in mehrere, sich kreuzende Lagen gelegt und angedrückt. Nur durch Uebung erlangt man die Fertigkeit, das Asbestfilter weder zu fest, noch zu lose zu machen. Hat man nur kurzfaserigen Asbest zur Verfügung, so schlemmt man diesen in wenig Wasser auf und bildet durch Aufgiessen oberhalb der Glasperlen einen dichten Filz. Ein solches Filter hat indessen den

Nachtheil, dass die zu filtrirende Flüssigkeit leicht einzelne grössere Kanäle bildet.

Das Asbestfilter wird angefeuchtet und dann benutzt.

Bei richtiger Dichtigkeit der Asbestlagen bedarf man keiner künstlichen Beförderung des Filtrirens, zumal in dieser Richtung schon das lange Trichterrohr wirkt. Sonst benutzt man dazu die Wasserluftpumpe, welche in Fig. 272 abgebildet ist. Das Rohr *a* wird unmittelbar mit der Druckwasserleitung verbunden, das Saugrohr *b* mit der Filtrirvorrichtung; durch *d*, ein conisches Rohr, fliesst das Wasser ab. Die Filtrirvorrichtung besteht aus einem Kolben mit luftdicht schliessendem, doppelt

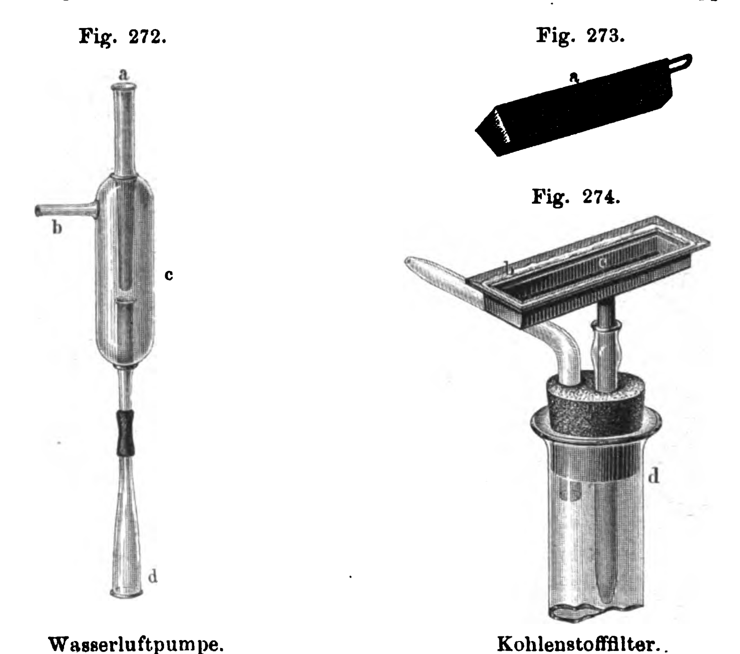


Fig. 272. Wasserluftpumpe.

Fig. 273. Fig. 274. Kohlenstofffilter.

durchbohrtem Kork. Durch eine Durchbohrung geht das Filterrohr, durch die andere eine rechtwinkelig gebogene, mit *b* verbundene Glasröhre.

Wo Wasserleitung mit Druck nicht vorhanden ist, kann man zur Luftverdünnung eine Woolfsche Flasche benutzen, aus welcher das Wasser durch einen Heber abgezogen und dadurch ein Vacuum hergestellt wird. Selten wird eine besondere Luftpumpe angewendet.

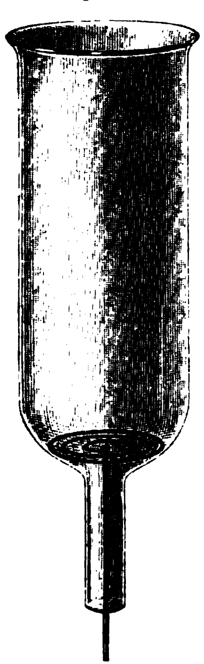
Eine andere zweckmässige, von Blair angegebene Vorrichtung (Fig. 273 und 274) besteht in einem Platinschiff *a*, dessen Boden durchlocht ist. Dasselbe passt in einen Platinhalter *c*, der in dem doppelt durchbohrten Korke der Filtrationsflasche *d* steckt. Man füllt das Schiff mit Asbest, setzt es ebenso mit Asbest luftdicht auf den Halter, giesst

Wasser, in dem Asbest aufgeschwemmt ist, auf den Rand bei *b* und in das Schiff, bis beim Ablaufen des Wassers sowohl ein dichter Filz im Inneren, als ein dichter Abschluss rund herum erreicht ist.

Dann wird die Luftpumpe angesetzt und die den Kohlenstoff aufgeschwemmt enthaltende Lösung am Glasstabe eingegossen.

In einzelnen Laboratorien wendet man durchlochte Platintrichter an, welche unten spitz auslaufen und oben luftdicht an einen Glastrichter anschliessen, indem hier durch ein Gummiband beide Ränder verbunden sind. Der Trichter, dessen Wandung ganz mit Asbestfilz bedeckt wird, muss während der Filtration stets bis über die obersten Durchbohrungen seiner Wand gefüllt gehalten bleiben.

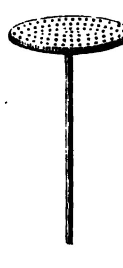
Fig. 275.



Platinspirale.

Eine dritte Vorrichtung ist die Platinscheibe, welche entweder aus durchlochtem Platinblech oder aus spiralförmig gebogenem Platindraht (Fig. 275 und 276) hergestellt wird. In beiden Fällen dient ein Stift zum geraden Einführen. Auch hier kommt ein Asbestfilter darauf, welches wieder entweder durch Auflegen mit der Hand, oder durch Absaugen von Wasser, in welchem Asbestfäden aufgeschwemmt waren, hergestellt wird.

Fig. 276.



Platinscheibe als Kohlenfilter.

Vorsichtsmaassregeln. Man thut am besten, zuerst die klare Flüssigkeit zu filtriren und dann den kohlenstoffhaltigen Rückstand nachzuwaschen, letzteres mit einem Asbestpfropfen, den man mit der Platinzange oder mit der Hand fasst. Der Kohlenstoff vom Roheisen geht gewöhnlich leicht aus dem Lösungsbehälter, der von kohlenstoffarmem Eisen dagegen ist sehr zähe und hängt an den Wandungen an.

Zur Controle bei dunkel gefärbtem Filtrat, dass kein Kohlenstoff mit durchgegangen ist, verdünnt man nach reichlichem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure mit viel Wasser. Zeigt sich eine Trübung, so ist die Probe zu verwerfen.

In allen diesen Fällen wird nach der Filtration das Filter der Regel nach bei 100° C. sorgfältig getrocknet, nur zur Verbrennung durch Chrom- und Schwefelsäure (S. 625) kommt es noch feucht, jedoch ohne Spülwasser, in den Verbrennungsapparat.

Filtriren auf Papierfilter.

Man wendet zum Filtriren durch Papier stets zwei gewaschene Filter gleicher Grösse an, wägt sie und bringt sie durch Beschneiden des oberen Randes nahezu ins Gleichgewicht, trocknet sie zusammen (zwischen Uhrgläsern) bei 100°, kühlt sie im Trockner, bringt sie auf die beiden Wagschalen und balancirt sie genau aus.

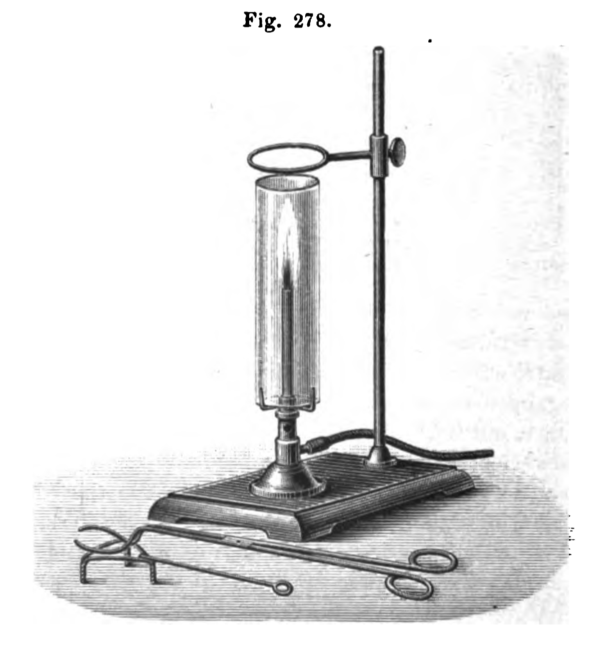
Man filtrirt durch das eine und giesst das klare Filtrat (nicht das Waschwasser) durch das andere, wäscht sie dann beide auf gleiche Weise, d. h. mit gleich viel Waschwasser, trocknet beide getrennt zwischen Uhrgläsern bei 100° C., kühlt sie im Trockner und wägt sie.

Der Gewichtsunterschied, wenn man nur Kohlenstoff hatte, oder der Gewichtsunterschied nach dem Verbrennen, wenn auch andere unverbrennliche Stoffe im filtrirten Rückstande waren, entspricht der Menge des Kohlenstoffs.

Verbrennen zur Bestimmung des Kohlenstoffs als solcher.

Das Verbrennen mit Wägung der erzeugten Kohlensäure ist S. 604 und S. 620 ausführlich behandelt. Hier soll nur das Verbrennen ohne

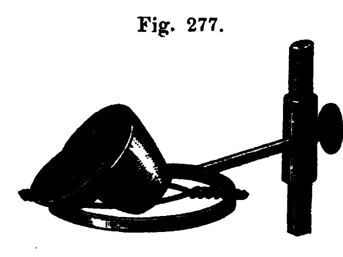
Fig. 278.



Bunsenbrenner.

diese Wägung, also zum Vergleiche der Gewichte vor und nach der Oxydation des Kohlenstoffs beschrieben werden.

Fig. 277.



Platintiegel.

Man bedient sich dazu des Platintiegels, welcher mit schräg aufgelegtem Deckel auf einem Platindreiecke der Erhitzung ausgesetzt wird (Fig. 277).

Die Hitze wird durch die Flamme eines Bunsenbrenners erzeugt, welche von einem Blechcylinder, nach Blair besser von einem Glascylinder (Figur 278), umschlossen ist. Die Wärme wird allmählich bis auf die nöthige Hitze gesteigert; aber es muss ein so starker Zug vermieden werden, dass Verstäubungen möglich wären.

Die Methode der Verbrennung des Kohlenstoffs ohne Auffangung der Kohlensäure wäre zwar sehr einfach, ist aber so ungenau, dass sie nicht einmal zu Vorproben oder Vergleichsproben empfohlen werden kann.

Vergleich der Nützlichkeit der verschiedenen Methoden und ihrer Zeitdauer.

Für möglichst genaue Bestimmungen des Gesammtkohlenstoffs in einem Eisen empfiehlt sich die aus der Verflüchtigung des Eisens durch Chlor (S. 616) und der Oxydation des Kohlenstoffs durch Luft und Sauerstoff (S. 621), sowie Auffangung der Verbrennungskohlensäure im Kaliapparat (S. 629) zusammengesetzte Methode.

Sie erfordert indessen mindestens drei Stunden Zeit, verlangt sogar gewöhnlich fünf Stunden.

Für eine bis auf zwei Hundertstel eines Procentes genaue, wenn auch nicht ganz so zuverlässige Probe, wie die vorhergehende, bietet die Kombination der Lösung des Eisens in Kupfersulfut (b, S. 613) und der Verbrennung in Chromsäure und Schwefelsäure (S. 625), sowie der Auffangung der Kohlensäure im Kaliapparate (S. 629) für an Kohlenstoff reichere Eisenarten (Roheisen und Stahl) bis hinab zu 0,2 Proc. Kohlenstoff die beste Aussicht auf genaue Ergebnisse; für an Kohlenstoff ärmere Sorten dagegen verbindet man besser die Methode mit Chlorkupfer-Chlorammonium (a. S. 612) mit der Verbrennung des Rückstandes in Chromsäure und Schwefelsäure (S. 625) und Auffangung der Kohlensäure im Kaliapparate (S. 629). Trotz aller Vorsicht liefert allerdings die Chlorkupfer-Chlorammoniummethode für manche an Kohlenstoff arme Eisenarten (z. B. Flusseisen) noch 10 bis 20 Proc. Kohlenstoff zu wenig. Die Kupfersulfatmethode dagegen kann man für solche kohlenstoffarme Eisenarten nicht anwenden, weil sie zu langsam arbeitet und oft Tage bis zur vollständigen Zersetzung des Eisens verlangt.

Für Schiedsproben und zur Feststellung der Fehler der zuletzt genannten Methoden ist man daher stets auf die zuerst genannte Combination mit der Chlormethode angewiesen.

Die beiden letztgenannten Methoden, jede für die richtige Eisenart angewendet, lassen sich in etwa $1^1/_2$ Stunden vollenden, vorausgesetzt, dass die Apparate in Ordnung sind und zur Benutzung bereit stehen.

Dagegen erfordern alle Methoden, welche sich der Eisenspäne unmittelbar zur Kohlenstoffbestimmung bedienen, zu viel Zeit und gewähren nur bei grosser Vorsicht und sehr sorgfältiger Arbeit annähernde Sicherheit der Genauigkeit.

Von den Methoden, welche einen kohligen Rückstand abscheiden, sind die meisten deshalb unzuverlässig, weil die Sicherheit, dass Kohlenstoff nicht verflüchtigt werde, fehlt.

Am sichersten sind auch in dieser Richtung und dabei am schnellsten die Kupfersulfatmethode für kohlenstoffreiche, die Chlorkupferammoniummethode für kohlenstoffarme Eisenarten.

Die Verwandlung des Kohlenstoffs in Kohlensäure ist nöthig, weil es keine einzige Methode giebt, welche reinen Kohlenstoff abscheidet. Auch die Methoden, durch Gewichtsdifferenz nach Verbrennung des Kohlenstoffs die Menge desselben festzustellen, sind unzuverlässig, weil in dem Rückstande humusähnliche Kohlenstoffverbindungen, Schwefel und andere bei der Verbrennung sich verflüchtigende Stoffe (z. B. Jód oder Brom bei den betreffenden Methoden) vorhanden sind, oder weil aus vorhandenen Elementen, z. B. Silicium, oxydirte, also schwerer wiegende Substanzen entstehen.

Die volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs schliesst Ungenauigkeiten nicht aus, wie schon die nothwendige Erhöhung der Multiplicationsgrössen wegen der Absorption der Kohlensäure durch Wasser (S. 634) beweist. Die Fehlerquellen sind schwer festzustellen.

Die folgende Uebersicht gebe einen Vergleich der Vorzüge und Nachtheile der einzelnen Methoden.

1. Vorbereitung der Probe.

1. Stückform. Stückform lässt eine bequeme und genaue Abwägung zu, vermeidet Verunreinigungen durch Zerkleinerungswerkzeuge, gewährt Zeitersparniss, ist aber nur für die Lösung des Eisens mit dem elektrischen Strome brauchbar und giebt selbst dort, theils durch Hängenbleiben von Grafit, theils durch Abfallen von unzersetzten Eisenstücken, zu Ungenauigkeiten Anlass. Stückform ist indessen erforderlich für unzerkleinerbare Eisenarten.

2. Pulverform (Pochen bei sprödem, Drehen oder Bohren bei zähem Eisen) giebt nur bei sorgfältiger Mischung grösserer Mengen brauchbare Durchschnittsresultate, ist aber dann die einzige brauchbare Form, sofern sich das Eisen überhaupt zerkleinern lässt.



2. Unmittelbare Verwendung des Eisens zur Bestimmung des Kohlenstoffs.

Die Vortheile liegen in der Zeitersparniss, die Nachtheile in minderer Genauigkeit, als bei vorgängiger Abscheidung einer kohlenstoffreichen Substanz.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrome (S. 604) erfordert äusserst feine Vertheilung des Eisens und giebt dennoch kohlenstoffhaltige Rückstände, also keine durchaus genaue Ergebnisse; die Verbrennung und Lösung durch Chromsäure und Schwefelsäure (S. 611) bedarf der wenigst feinen Eisentheilchen. Die Verbrennungen mit Blei- und Kaliumchromat (S. 611, d) und am meisten die mit Kupferoxyd (S. 611, c) erfordern sehr viel Zeit, ohne grössere Genauigkeit zu gewährleisten.

3. Vorgängige Abscheidung des Kohlenstoffs.

Die Methoden sind am brauchbarsten und zuverlässigsten, wenngleich sie zwei Operationen erfordern.

1. Verflüchtigung des Eisens

durch Chlor (S. 616) ist die genaueste Methode, falls alle Vorkehrungen zur Erzeugung eines trockenen, sauerstoff- und kohlensäurefreien Chlorstromes getroffen wurden.

Bei der Verflüchtigung durch Salzsäure (S. 620, b) wachsen die Schwierigkeiten und uncontrolirbaren Verluste erheblich, ohne dass Vortheile gegenüber der Chlormethode vorhanden wären.

Beide Methoden erfordern einen grossen und kostspieligen Apparat, werden daher meist nur bei sehr zahlreichen oder für sehr genaue Bestimmungen angewendet.

2. Lösung des Eisens

in Chlorkupfer-Chlorammonium (S. 612) oder Kupferchlorid und nachfolgende Behandlung mit Eisenchlorid (S. 613) sind die kürzesten und bei kohlenstoffarmen Eisenarten brauchbarsten Methoden, ebenso ist die Lösung in Kupfersulfat (S. 613, b) die beste Methode für kohlenstoffreichere Eisenarten. Beide Methoden, obwohl gegen die Chlormethode an Genauigkeit zurückstehend, genügen vollkommen für alle praktischen Fälle.

Die Lösungen in Chlorkupfer-Chlornatrium oder Chlorkalium (S. 613, a), mit Anwendung von Jod oder Brom (S. 614, d), Chlorsilber (S. 613, c) geben ungenaue Resultate, die galvanische Lösung in Salzsäure (S. 614, f) führt leicht zu uncontrolirbaren Verlusten.

Oxydation in feuchter Atmosphäre (S. 614, e) ist eine sehr langwierige Methode.

3. Verbrennung des Kohlenstoffs.

Die Verbrennung des abgeschiedenen unreinen Kohlenstoffs mit Sauerstoff (S. 621) und die mit Chromsäure und Schwefelsäure (S. 625) geben gleich gute Resultate, erstere noch etwas genauere, erfordert dafür aber einen kostspieligeren Apparat und längere Zeit, als die letztere.

Verbrennung mit Bleichromat (S. 611) muss für den Rückstand von der Jod- und Brommethode (S. 614) angewendet werden. Die Unvollkommenheit der Jod- und Bromprobe wird dadurch aber nicht ausgeglichen.

4. Bestimmung des Kohlenstoffs.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs aus dem kohligen Rückstande als Kohlensäure (S. 629) ist die allein zuverlässige Methode. Die Wägung (S. 629) ist, obwohl vielleicht nicht bis zu dem Grade durchführbar, wie die Messung (S. 631) oder die Bestimmung durch Färbung (S. 635), doch vorzuziehen, weil die Fehlerquellen controlirbarer sind.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs aus dem Gewichte des bei der Lösung erhaltenen Rückstandes (S. 637) ist nicht genau und auch die Bestimmung durch Gewichtsdifferenz vor und nach der Verbrennung (S. 637 und S. 642) steht weit hinter der Methode der Wägung der Kohlensäure als Verbrennungsproduct zurück.

Bestimmung des grafitischen Kohlenstoffs.

Grafit ist an sich unlöslich in Säuren, sowohl in Salpeter-, als in Chlorwasserstoff- und in Schwefelsäure, aber die Wahl einer dieser Säuren ist nicht gleichgültig, da die verschiedenen Lösungsmittel des Eisens in Bezug auf den Grafit verschiedene Ergebnisse liefern. Die Säure, welche am besten übereinstimmende Ergebnisse zeigt, ist Salzsäure.

Aber auch diese Säure giebt nur dann zuverlässige Resultate, wenn sie unter Luftabschluss angewendet wird. Erst seitdem diese Vorsichtsmaassregel gebraucht wird, kann man sicher sein, dass nur Grafit zurückbleibt, während bei Luftzutritt mit allen Lösungsmitteln, wenn auch bei Anwendung von Salzsäure am wenigsten, ein Theil des amorphen Kohlenstoffs durch Oxydation in humusähnliche Substanzen übergeht, welche die Menge des Grafits vermehren. Ob übrigens der bei Luftabschluss zurückbleibende Kohlenstoff wirklich nur Grafit ist, oder aber zum Theil Temperkohle, ist noch nicht festgestellt; ebenso wenig weiss man, ob sich jene humusähnliche Substanz nur aus Härtekohle oder aber auch aus Carbidkohle bildet, oder gar nur ein Umwandlungsproduct von Temperkohle ist.

Man verfährt folgendermaassen: 1 g Roheisen oder 10 g schmiedbares Eisen in Pulver oder Spänen werden mit Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure von 1,1 spec. Gew. in einem Kolben behandelt, welcher oben durch ein Gummirohr mit Lippenventil geschlossen ist.

In den Stopfen des Kolbens wird ein Glasrohr eingesetzt, auf dieses ein Gummirohr gestreift, in das ein feiner Schlitz mit dem Federmesser eingeschnitten worden war und welches oben durch einen Glasstab geschlossen ist.

Die Dämpfe gehen durch den Schlitz hinaus, aber Luft kann nicht wieder zurücktreten.

Ist alles Eisen gelöst, so bringt man die Lösung für einige Minuten zum Kochen, dann lässt man absetzen und einigermaassen erkalten. Hierbei ist Vorsicht nöthig, damit der Kolben nicht durch den äusseren Luftüberdruck zerspringt. Man muss daher den Ventilschlitz ein wenig öffnen, um Gleichgewicht des Druckes innen und aussen herzustellen.

Statt unter Absperrung der Luft kann noch besser in einer Kohlensäureatmosphäre gelöst werden. Zu diesem Zwecke lässt man aus einem Kohlensäureapparate oder aus einem Gasbehälter während der Lösung beständig Kohlensäure über die Oberfläche der Flüssigkeit strömen.

Ist die Lösung fertig und gehörig abgekühlt, so giesst man die überstehende klare Flüssigkeit auf das Asbestfilter, welches vorher bereitet war (vergl. S. 639), und wäscht nur mit heissem Wasser nach, ohne den Rückstand abzugiessen. Die Behandlung mit einer Lösung von kaustischem Kali vom specif. Gewicht 1,1 ist ebenso überflüssig, wie ein auf das Auswaschen mit heissem Wasser folgendes Auswaschen mit Alkohol und mit Aether.

Nach dem Auswaschen wird der Rückstand verbrannt und der Grafit als Kohlensäure (vergl. S. 629) bestimmt.

Kohlenstoffarmes Roheisen und kohlenstoffreicher Stahl scheiden bei der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure oft Kohlenstoff aus, ohne dass man vorher Grafit im Eisen bemerken konnte. Hier bildet sich entweder eine unlösliche Kohleneisenverbindung oder es ist Temperkohle vorhanden. In diesem Falle würde Salpetersäure (HNO_3) ein besseres Lösungsmittel sein. Denn bei deren Anwendung bleibt nichts zurück. Freilich giebt umgekehrt ein der optischen Beobachtung nach Grafit einschliessender Stahl selbst bei Luftabschluss weniger Grafit bei der Lösung mit Salpetersäure, als mit Chlorwasserstoffsäure.

Trotzdem empfehlen einige (z. B. Blair) unter Berücksichtigung aller Umstände die Salpetersäure.

Man löst in diesem Falle die abgewogene Probe in 15 ccm Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 auf jedes Gramm der Probe, bei Luftabschluss, filtrirt auf Asbestfilter, behandelt den Rückstand auf dem Filter mit heisser kaustischer Kalilösung vom specif. Gewicht 1,1, wäscht mit heissem Wasser, dann mit etwas Chlorwasserstoffsäure, nochmals mit heissem Wasser aus, verbrennt den Kohlenstoff und wägt die Kohlensäure.

Soll eine Schwefelbestimmung gemacht werden, so ist eine besondere Grafitbestimmung unnöthig. Man bringt einfach den Kolbeninhalt nach der Lösung des Eisens in Salzsäure unter Luftabschluss oder in einer Kohlensäureatmosphäre zum Zweck der Schwefelbestimmung nach der weiter unten beschriebenen Brommethode auf ein Asbestfilter, und bestimmt den allein zurückbleibenden Grafit durch Verbrennung als Kohlensäure.

Diese letzte Methode wird der Regel nach in Hüttenlaboratorien angewendet.

Bestimmung des amorphen Kohlenstoffs.

Ist der Gesammtkohlenstoff und der Grafit bestimmt, so ergiebt sich der Gehalt an amorphem Kohlenstoff aus der Differenz; ist Grafit überhaupt nicht vorhanden, so ist eine der Methoden zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs auch geeignet zur Bestimmung des amorphen Kohlenstoffs.

Die Methoden, den amorphen Kohlenstoff unmittelbar zu bestimmen, sind der Regel nach colorimetrischer Art, nur eine gründet sich auf die Abscheidung durch Jod. Die ersteren leiden alle an dem gleichen Fehler, dass sich bezüglich der Färbung Härtungs- und Carbid-Kohlenstoff ganz verschieden verhalten, ja dass man sogar im stark gehärteten Stahl überhaupt keine oder nur eine erheblich zu schwache Reaction erhält, dass sich also der Härtungskohlenstoff mehr oder weniger der Bestimmung entzieht. Aus diesem Grunde kann man auch mittelst der colorimetrischen Methode nur gleich behandelte Eisensorten vergleichen und bekommt überhaupt genaue Ergebnisse nur bei sehr geringem Kohlenstoffgehalte, bis etwa zu höchstens 0,45 Proc. Ferromangan, Spiegeleisen und ähnliche hoch gekohlte Eisenarten liefern ganz irrige Ergebnisse.

A. Colorimetrische Methode nach Eggertz.

Die Probe gründet sich auf die Thatsache, dass ein amorphen Kohlenstoff haltendes Eisen bei der Behandlung mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 infolge der Lösung des Kohlenstoffs eine Flüssigkeit von brauner Farbe giebt, deren Tiefe sich nach der Menge des Kohlenstoffs richtet. Wenn daher eine solche Flüssigkeit aus einem Eisen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt, der durch eine thunlichst genaue Methode der vorher angegebenen Art, z. B. die Combination der Methode mit Verbrennung des Eisens in Chlorgas (S. 616) und mit darauf folgender Verbrennung des Kohlenstoffs in Sauerstoff und Luft (S. 621), hergestellt worden ist, so kann mit deren Farbe die einer Flüssigkeit verglichen werden, welche aus einer gleichen Menge des zu untersuchenden Eisens hergestellt worden war.

Man muss wegen des verschiedenen Verhaltens der beiden amorphen Kohlenstoffarten stets ungehärtetes Eisen nehmen, grafitisches ganz vermeiden und thunlichst sich auf den Vergleich zwischen Eisenarten beschränken, die auf gleiche Weise hergestellt waren und eine gleiche Bearbeitungsart erfahren hatten.

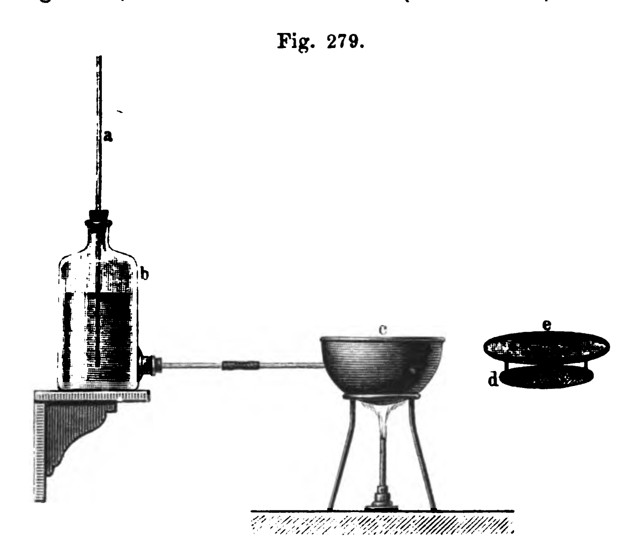
Von anderen Elementen haben auf den Ton der Farbe Kupfer, Kobalt, Nickel und Chrom Einfluss.

Es giebt zwei Arten, nach welchen die Eggertz'sche Methode ausgeführt und gehandhabt wird, von denen indessen nur die erste für die Hüttenpraxis empfehlenswerth ist. Entweder wird die Farbe der erhaltenen Flüssigkeit mit einer Flüssigkeit von bestimmter Farbe verglichen und durch Verdünnung in Uebereinstimmung gebracht; die zum Vergleiche dienende Flüssigkeit wird am besten aus einem Eisen (gewöhnlich Stahl) von bekanntem Kohlenstoffgehalte hergestellt. Oder es wird die Flüssigkeit der Probe auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in eine Zahl vorhandener Flüssigkeiten verschiedener Färbung eingeschaltet.

1. Vergleich durch Verdünnung.

Man wäge 0,2 g eines in Vorrath gehaltenen Stahls mit bekanntem Kohlenstoffgehalte, den man Grundstahl (Normalstahl, Standard steel)

Fig. 279.



Wasserbad.

nennt, ab und ebenso viel von dem zu untersuchenden Materiale und schütte beide Proben in je ein 150 mm langes und 12 bis 16 mm weites Glasröhrchen, welches gut gereinigt und getrocknet war. Hat man

gleichzeitig mehrere Proben zu untersuchen, so bereitet man nur eine Grundeisenprobe zu allen vor. Die Proberöhrchen sind nummerirt (der Regel nach durch Aetzung) und in einem Gestell untergebracht.

Die beiden oder die zahlreichen Proberöhrchen werden nun in ein kaltes Wasserbad gestellt.

Dies hat am besten folgende (von Blair angegebene) Form, Fig. 279 (a. v. S.), welche gestattet, das Wasser stets auf gleicher Höhe und, wenn nöthig, auf gleicher Temperatur zu halten.

Fig. 280.

Probe-rohr.

Es steht mit einer Wasserflasche in beständiger Verbindung. Durch die Stellung des unteren Endes des verticalen Rohres *a* wird der Wasserspiegel im Wasserbade bestimmt. Im Bade *c* hängt das durchlochte Kupferblech *e*. Die Röhrchen stehen in den Oeffnungen und werden unten von Kupfergaze *d* getragen, die mit der durchlochten Platte durch Stäbchen verbunden ist.

Stehen die Gläschen fest, so wird die Salpetersäure mit einer Pipette hineingetropft. Die Salpetersäure muss 1,2 specif. Gewicht haben. Sie muss vollkommen frei von Chlor oder Chlorwasserstoffsäure sein, da sich sonst die Farbe erheblich ändert.

Man wendet auf Eisenarten mit weniger als 2,5 Proc. Kohlenstoff 2,5, für solche mit 2,5 bis 0,3 Proc. Kohlenstoff 3, für solche mit 0,3 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff 4, für solche von 0.5 Proc. bis 0,8 Proc. Kohlenstoff 5, für solche von 0,8 bis 1 Proc. Kohlenstoff 6, für solche über 1 Proc. Kohlenstoff 7 ccm Salpetersäure an und fügt sie ganz langsam zu den am besten nicht allzu feinen, in den Proberöhrchen befindlichen Eisenspänen.

Wusste man gar nichts von dem Gehalte an Kohlenstoff, so beginnt man mit 3 ccm Salpetersäure und macht eine Vorprobe.

Es wird auf jedes Röhrchen ein kleiner Trichter oder ein Glasstopfen lose aufgesetzt, das Wasser des Wasserbades, dessen Oberfläche zur Verhütung der Verdunstung mit einer dünnen Paraffinschicht bedeckt werden kann, auf 80° C., nur wenn man auf Kosten der Genauigkeit (die Lösung wird etwas zu dunkel) schnell arbeiten will, zum Kochen gebracht und das Eisen unter häufigem gelinden Umschütteln, um Ansätze über der Oberfläche der Flüssigkeit zu verhüten, gelöst. Dazu gehören mindestens 20 Minuten bei Eisen unter ein Procent, darüber 45 Minuten bis zu $1^1/_2$ Stunden. Die Vollendung der Lösung erkennt man am Aufhören jeder Gasentwickelung.

Sobald die Lösung vollendet ist — längeres Warten führt zu hellerer Farbe — wird der ganze Einsatz aus dem Bade genommen und in kaltes Wasser gestellt.

Kann eine Farbenprüfung nicht sogleich erfolgen, so muss die Aufbewahrung der Proben in einem dunklen Raume erfolgen, widrigenfalls die Färbung abblasst. Uebrigens thut man gut, auch während der Ab-

kühlungszeit das Licht abzuhalten und zu diesem Zwecke die Gläschen mit einem Pappfutterale zu überdecken.

Die erkalteten Flüssigkeiten, welche nur im Falle der Ausscheidung von Grafit in nennenswerther Menge filtrirt werden müssen, werden in je ein kalibrirtes Rohr, welches unten zugeschmolzen und oben mit einer Ausgussschnauze versehen ist, gebracht. Dasselbe ist in Cubikcentimeter und Unterabtheilungen von 0,1 ccm getheilt (Fig. 280). Die lichte Weite sämmtlicher Röhren muss genau übereinstimmen. Ihr Durchmesser betrage 12 bis 16 mm. Nachdem die Flüssigkeiten eingegossen sind, werden die Lösungsrohre mit kaltem Wasser nachgespült.

Die kalibrirten Röhren müssen 30 ccm messbaren Inhalt haben. Man verdünnt zuvörderst die Lösung des Grundeisens so, dass das Volumen mindestens das Doppelte der ursprünglich angewendeten Lösungs-Salpetersäure beträgt.

Erst dann ist man sicher, dass die Eisenfärbung ohne Einfluss ist.

Bei einem Vergleiche der Lösung des Grundeisens mit den Lösungen der Proben zeigt sich nun, dass die letzteren entweder sogleich dieselbe Färbung haben, oder dass dieselben heller oder aber dunkler sind. Im allgemeinen soll indessen so gearbeitet werden, dass die Lösungen der Proben dunkler sind.

Man füllt die Grundlösung stets bis zu einer bestimmten Marke (vollem Cubikcentimeter) auf. Ist die Farbe der Probelösung gleich, so wird unmittelbar abgelesen, ist sie dunkler, so wird die Lösung unter beständigem Schütteln durch Eingiessen oder Eintropfen von destillirtem Wasser so lange aufgefüllt, bis ihre Farbe mit der der Grundlösung stimmt. Ist endlich die Farbe der Probelösung heller, so füllt man zuvörderst die Grundlösung so lange auf, bis ihre Farbe lichter ist, ergänzt sie wieder bis zum Haupttheilstrich und verdünnt die Probelösung weiter bis zur Uebereinstimmung der Farben.

Zur Herstellung der Grundlösung benutzt man eine sorgfältig auf ihren Kohlenstoffgehalt geprüfte Eisenart von etwa 0,16 bis 0,80 Proc. Kohlenstoff, je nachdem ärmere oder reichere Eisenarten geprüft werden sollen. Man löst davon je 0,1 g in 4 ccm Salpetersäure und verdünnt so, dass jeder Cubikcentimeter 0,1 Proc. Kohlenstoff entspricht, bringt die Probelösung auf gleiche Farbe und liest ab. Ist n die Zahl der Cubikcentimeter Grundlösung von c Proc. Kohlenstoffgehalt, p die Zahl der Cubikcentimeter Probelösung von gleicher Farbe, so ist der gesuchte Kohlenstoffgehalt in Procenten

$$x = \frac{c \cdot p}{n}.$$

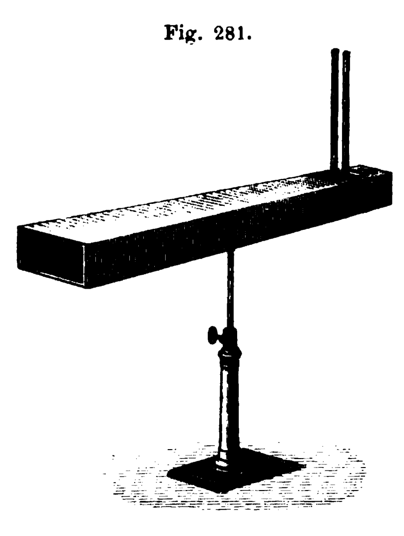
Zum Vergleiche der Farben hält man die beiden Gläser (Grund- und Probelösung) vor ein matt geschliffenes Glas oder ein mit Fett getränktes Schreibpapierblatt gegen das Fensterlicht. Da die Augen verschieden empfindlich sind und der Regel nach das eine Glas bei gleicher

Farbe etwas dunkler erscheint, so muss man die beiden Gläser wechseln und dann dieselbe Verschiedenheit der Töne finden, wenn die Probe richtig sein soll.

Im Falle die Proben auch nachts gemacht werden sollen, wendet man eine kleine Dunkelkammer an (Fig. 281).

Sie besteht aus Holz, ist innen geschwärzt, hinten mit zwei Oeffnungen für die Glasröhren versehen und hier mit schwarzem Zeuge beklebt, um jeden Lichteintritt zu verhindern. Am Ende werden zwei Glasscheiben, eine mattweisse und eine gelbbraune durchsichtige eingeschoben, letztere, um die gelben Strahlen des Lampen- oder Gaslichtes aufzuheben. Die Kammer ist 610 mm lang, vorn 127 × 38, hinten 90 × 38 mm weit.

Fig. 281.



Dunkelkammer.

Hat man es mit annähernd gleich kohlenstoffhaltigen Proben zu thun, so braucht man nur für die Probelösungen getheilte Gläser. Die Grundlösung kommt in ein gleich weites Glas von bestimmtem durch einen Strich bezeichneten Inhalte.

Wendet man z. B. Grundeisen mit 0,45 Proc. Kohlenstoff an, so ist das Maass von 4,5 ccm bezeichnet, so dass jeder Cubikcentimeter 0,05 Procenten Kohlenstoff gleich ist.

Selbstverständlich darf es dann niemals vorkommen, dass die Probelösung heller ist, als die Grundlösung.

Vorsichtsmaassregeln. Die beste Lösungstemperatur ist 80°. Hierauf hält man das Wasserbad, in welches die Lösegefässe gestellt werden, unter Beobachtung eines Thermometers. Geht man darunter, so dauert die Lösung sehr lange, geht man darüber, namentlich bis auf 100°, so entsteht eine dunklere Lösung und es bildet sich oft ein rothgelber Ansatz von basischen Eisennitraten, welche die Flüssigkeit trüb erscheinen lassen. Am besten lässt man, wenn beim Umschütteln der Absatz nicht sogleich verschwindet, die Probe unbenutzt, anderenfalls muss man vor der Vergleichung filtriren.

Will man weisses Roheisen prüfen, so nimmt man nur 0,05 g, löst in 7 ccm Salpetersäure, verdünnt die Grundlösung auf 20 ccm und vergleicht so schnell als möglich, sonst setzt sich ein kohlenstoffhaltiger Körper ab.

Die Salpetersäure, welche zur Lösung benutzt wird, muss stets

chlorfrei sein. Schon ein Zehntausendstel Gramm Chlor ertheilt einer Lösung von 0,19 Eisen in 2,5 ccm Salpetersäure eine deutliche gelbe Färbung [1]).

Zu viel Säure giebt der Färbung einen grünlichen Ton. Ein tropfenweiser Zusatz der Lösungssäure zum Eisen schliesst der Regel nach eine grünliche Färbung aus.

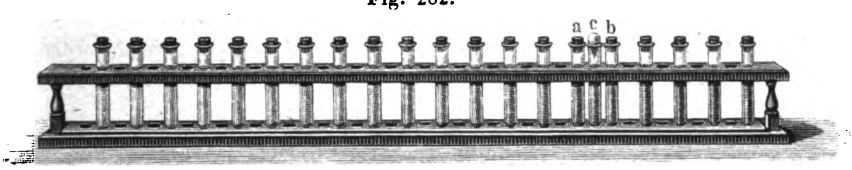
2. Vergleich durch Einschaltung.

Von der Probe wird stets eine gleiche Menge Lösung, z. B. 10 ccm, bereitet und diese wird mit vorhandenen Lösungen verschiedener Concentration verglichen.

a) Vergleich mit Lösungen von Grundeisen.

Am sichersten ist es auch hier, gleichzeitig mit der Probe oder kurz vorher Grundeisen von bekanntem Kohlenstoffgehalte zu lösen. Von demselben stellt man eine solche Verdünnung her, dass wieder je

Fig. 282.



Gestell für die Vergleichslösungen.

1 ccm einer bestimmten Menge Kohlenstoff, z. B. 1,0 Proc., entspricht. Durch Abpipettiren von je 1 ccm der Lösung und weitere Verdünnung auf das Doppelte, Vierfache u. s. w. stellt man sich eine ganze Reihe von Lösungen her. Dieselben werden in Gläschen aufgestellt und so in einem Gestelle in Zwischenräumen (Fig. 282) untergebracht, dass die Probelösung zwischengeschaltet werden kann.

Die Probelösung wird, wenn die Grundlösung in 10 ccm bestand, ebenfalls auf 10 ccm verdünnt.

In der Abbildung ist das die Probelösung enthaltende Gläschen *c* an der richtigen Stelle zwischen *a* und *b* eingeschaltet. Man liest leicht auf 0,01 Proc. ab.

b) Vergleich mit künstlich gefärbten Lösungen.

Die Reihe der Grundlösungen verändert sich schnell am Lichte. Die Probe muss daher so schleunig als möglich ausgeführt und das die Gläser enthaltende Gestell sogleich wieder in einen dunklen Raum eingeschlossen werden, wenn man ihren Inhalt öfter benutzen will.

[1]) Kerl, Probirkunst, S. 446.

Aus diesem Grunde hat man versucht, diese Kohlenstoffeisenlösungen durch künstlich gefärbte Flüssigkeiten zu ersetzen.

Man hat hierzu in Alkohol gelösten gebrannten Zucker oder Kaffee-extracte vorgeschlagen. Die Lösungen bleichen indessen nicht nur am Lichte, sondern haben auch einen anderen Farbenton, als die Lösung kohlenstoffhaltigen Eisens. Es ist deshalb besser, die Lösung nach der Vorschrift von Eggertz so herzustellen, dass organische Substanzen ausgeschlossen sind: 3 g neutrales Eisenchlorid werden in 100 ccm Wasser mit 1,5 ccm Chlorwasserstoffsäure, ferner 2,1 g Kupferchlorid in 100 ccm Wasser mit 0,5 ccm Chlorwasserstoffsäure und 2,1 g Kobaltchlorid in 100 ccm Wasser mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure gelöst. Mischt man 8 ccm der Eisenlösung mit 6 ccm der Kobalt- und 3 ccm der Kupferlösung und 5 ccm Wasser mit 0,5 ccm Salzsäure, so erhält man eine Färbung, die der Lösung von 0,2 g Eisen mit 1 Proc. Kohlenstoff in Salpetersäure auf 10 ccm verdünnt entspricht, d. h. 0,1 Proc. Kohlenstoff auf 1 ccm enthält.

Man thut aber besser, nach der vorher angegebenen Methode Kohlenstoffeisen zu lösen und die Mischungen mit einer solchen Grundlösung zu vergleichen. Durch etwas Ueberschuss des einen oder des anderen Chlorids kann dann sehr genau der richtige Farbenton erreicht werden.

Endlich hat man, indessen ohne guten Erfolg, auch gefärbte Gläser zum Vergleichen benutzt.

Vergleich. Die Mischung der drei Chloride ist unter allen vorgeschlagenen künstlichen Vergleichsmitteln noch das beste, aber am zuverlässigsten bleibt stets die Verdünnungsmethode unter gleichzeitiger Auflösung eines Grundeisens von bekanntem Kohlenstoffgehalte.

B. Colorimetrische Probe nach Stead.

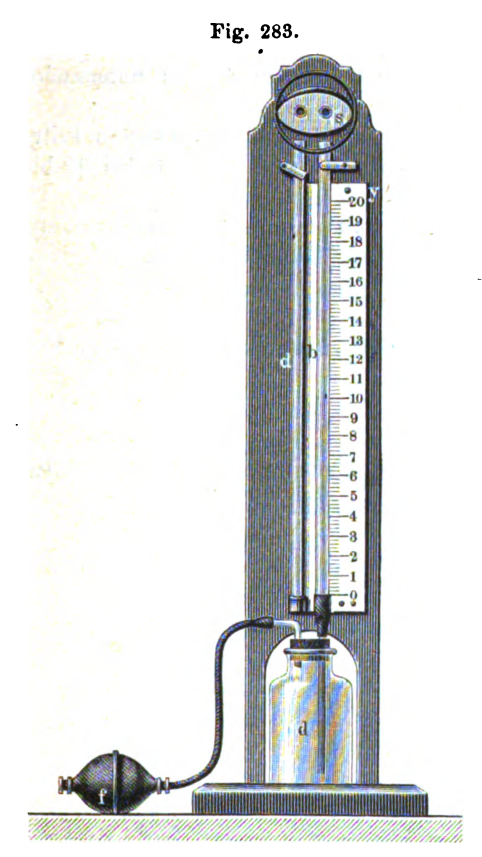
Für sehr kohlenstoffarme Eisen, z. B. solche von 0,05 Proc. und darunter, lässt sich die Eggertz'sche Probe nicht mit ausreichender Genauigkeit benutzen, da die Verdünnungen zu gross werden. Für derartige Eisenarten ist die Stead'sche Probe anwendbar. Sie beruht auf der Löslichkeit der vermittelst verdünnter Salpetersäure abgeschiedenen kohligen Substanz in kaustischen Alkalilösungen. Die färbende Kraft in alkalischen Lösungen ist $2^1/_2$ mal so gross, als in den Lösungen in Säuren.

Man löst 1 g der Probe und 1 g eines Grundeisens in je 12 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, erhitzt im Wasserbade bis zu vollendeter Lösung (5 bis 10 Minuten) auf 80° C., fügt zu jeder Probe 30 ccm kochendes Wasser, 30 ccm Natronlauge von 1,27 specif. Gewicht und rührt gut um, bringt die Lösung in ein Maassglas, verdünnt auf 60 ccm, mischt gut, lässt absetzen, filtrirt und nimmt je 15 ccm in ein Röhrchen zum Farbenvergleiche.

Ist *a* der Procentgehalt von Kohlenstoff in der Lösung des Grundeisens, *b* die Zahl der Cubikcentimeter der Probe, die auf gleichen Farbenton gebracht war, so ist der gesuchte Kohlengehalt in Procenten

$$x = \frac{a}{15} \times b.$$

Fig. 283.



Farbenvergleiche für zwei Röhren.

Stead hat für den Vergleich der Farben einen Apparat vorgeschlagen, welcher auch für die Eggertz'sche Probe brauchbar ist (Fig. 283).

Die Röhre *d* von bestimmter Länge ist mit der Grundlösung gefüllt. Die Röhre *b*, welche mit einer Scala *y* versehen ist, wird aus dem Gefässe *d* durch Druck des Gummiballes *f* so lange gefüllt, bis von oben gesehen die Farbe gleich ist. Hierzu gehört natürlich, dass der Ton der Probelösung anfangs heller als der der Grundlösung war.

Es verhalten sich dann die Kohlenstoffgehalte umgekehrt wie die Längen der Säulen. Um den Vergleich zu erleichtern, setzt man einen Spiegel *s* unter 45° über die oberen Röhrenmündungen, in welchen man horizontal blickt.

Stead's Methode ist nicht so zuverlässig, wie die von Eggertz für Kohlenstoffgehalte über 0,05, aber sicherer für tiefer liegende, vorausgesetzt, dass die Verdünnung der Grundprobe hinreichend war, um einen Einfluss der Eisenfärbung zu verhindern.

C. Jodprobe.

Wird Eisen in einer Lösung von Jod in Eisenjodid gelöst, so scheidet sich eine Kohlenstoffverbindung ab, welche nach Eggertz aus $C_{80}J + 20 H_2O$ besteht und 60 Proc. Kohlenstoff enthält.

Die Lösungsflüssigkeit wird wie folgt hergestellt:

10 g reines Eisen werden in 50 g Jod mit wenig Wasser gelöst, 50 g Jod werden noch hinzugesetzt; dann wird filtrirt und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt.

10 ccm dieser Lösung verwendet man zu 1 g zu untersuchenden kohlenstoffhaltigen Eisens.

Der Rückstand wird auf einem bei 100° C. getrockneten Filter gesammelt, mit verdünnter warmer Salzsäure ausgewaschen, bei 95 bis 98° getrocknet und gewogen.

Ein etwa vorhandener Grafitgehalt muss besonders bestimmt und dessen Gewicht von dem gefundenen Gewichte des Rückstandes abgezogen werden. 60 Proc. der verbliebenen Differenz bezeichnen dann die Menge des amorphen Kohlenstoffs.

Die Probe ist schwierig auszuführen und selbst bei aller Vorsicht wenig genau.

Werth der Proben zur Bestimmung des amorphen Kohlenstoffs.

Obwohl keine der Proben aus den oben (Seite 650) angeführten Gründen ganz genaue Ergebnisse liefert, so ist doch die Eggertzsche Probe unter Benutzung von Grundstahl zur Vergleichung für Eisenarten von 0,05 bis 0,45 Proc. ausreichend geeignet, wenn die Eisenproben, welche untersucht werden sollen, von gleicher Art der Erzeugung und Bearbeitung waren. Sie hat daher auf vielen Hütten Eingang gefunden.

II. Bestimmung des Siliciums.

Silicium kommt in allen Roheisenarten und nicht selten im schmiedbaren Eisen regulinisch vor, jedoch ist auch ein Einschluss von Kieselsäure in Form von Schlacke nicht selten. Beide, wenn sie in kleinen Mengen vorkommen, zu trennen, ist ungemein schwierig, ja mit vollständiger Genauigkeit bisher unmöglich.

1. Silicium, regulinisch.

Der Nachweis von Silicium lässt sich ohne weiteres mit dessen quantitativer Bestimmung verbinden. Je nachdem regulinisches Silicium allein oder gleichzeitig mit Kieselsäure vorkommt, müssen verschiedene Methoden angewandt werden.

A. Bestimmung von Silicium ohne Kieselsäure.

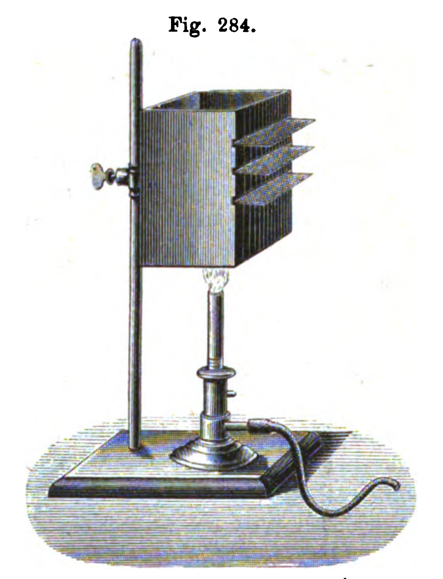
a) Lösung in Chlorwasserstoffsäure.

5 g Eisenspäne werden in einer mit einem Uhrglase bedeckten Platinschale von etwa 250 ccm Inhalt in 50 ccm Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,124 gelöst. Die Lösung wird nach Abspritzung des Uhrglases auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wird noch feucht mit einem Platinspatel in kleine Klümpchen zerdrückt und die Schale wird dann 1/4 Stunde lang auf einem Sandbade oder auf dem Finkenerschen Gestell so lange erhitzt, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen und der Inhalt vollkommen staubig trocken geworden ist.

Das Finkenersche Gestell ist in Fig. 284 (a. f. S.) in der in der Kgl. Bergakademie in Berlin gebrauchten Form abgebildet. Es bewährt sich hier wegen der Leichtigkeit, mit der sich die Hitze durch die drei Drahtnetze regeln lässt, sehr gut. Es wird von Müncke in Berlin N., Luisenstr. 58, hergestellt.

Man lässt dann abkühlen, bedeckt die Schale wieder mit dem Uhrglase, setzt 20 ccm Salzsäure zu dem trockenen Rückstande, erwärmt 10 Minuten auf einem kochenden Wasserbade, fügt 100 ccm Wasser hinzu, rührt um, lässt die Schale mit Inhalt auf kaltem Wasser schwimmend abkühlen und filtrirt. Den Rückstand wäscht man mit kaltem Wasser dreimal aus, betupft das Filter mit etwas Salzsäure, wäscht wieder dreimal mit kaltem Wasser und dann bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit siedendem Wasser aus. Das nasse Filter wird darauf in

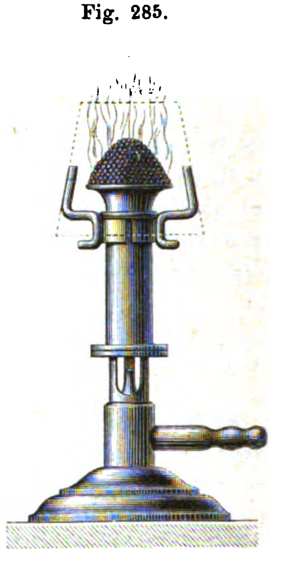
Fig. 284.





Finkenersches Gestell.

Fig. 285.



Münckescher Brenner.

einen gewogenen Platintiegel gebracht, der anfangs schnell mit grosser Flamme, dann nach Beginn des Auftretens brenzlicher Dämpfe mit ganz kleiner Flamme bis zum Aufhören solcher Dämpfe erhitzt wird. Dann wird der Deckel abgenommen, die Filterkohle verascht und der Tiegel schliesslich drei Minuten über dem Gebläse, oder wenn es sich um wenige Kilogramm Kieselsäure handelt, über dem Patentbrenner von Müncke, Fig. 285, geglüht. Der Rest ist eine, wenn gut gearbeitet worden war, schneeweisse Kieselsäure. Das Kieselsäuregewicht × 0,46667 giebt das Gewicht des Siliciums.

Das Filtrat kann sehr wohl zur Bestimmung von Kupfer, Mangan, Nickel u. s. w. gebraucht werden, zu welchem Zwecke man es in einem Kolben mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und zugekorkt 12 bis 24 Stunden stehen lässt.

Beschleunigte Probe. Dieselbe Methode kann zu einer sehr schnellen, wenn auch weniger genauen, aber für die Praxis meist genügenden ausgebildet werden.

Die Art, wie sie von Ford angegeben und in Nordamerika eingeführt worden ist, wird von Blair[1]) wie folgt beschrieben:

Das geschmolzene Roheisen wird mittelst eines kleinen Löffels beim Abstich des Hochofens aufgefangen, dann unter beständiger Bewegung des Löffels oder des Wassers in Wasser ausgegossen und so gekörnt.

Schon die Form der Körner giebt ein annäherndes Anhalten für den Siliciumgehalt. Eisen mit zwei und mehr Procent Silicium giebt nahezu runde Kugeln mit Durchmessern von 6 bis 9 mm; an Silicium ärmeres Eisen liefert sehr kleine, flache Tropfen von unregelmässiger Gestalt; ein an Silicium sehr armes Eisen dagegen (z. B. Spiegeleisen und Ferromangan) bringt längliche Körner mit Schwänzen hervor.

Das gekörnte Eisen wird aus dem Wasser genommen, in dem noch heissen Löffel getrocknet, im Stahlmörser gepulvert und gesiebt. Die feinen Theile in Mengen von 0,5 g werden in eine Platinschale gebracht, mit 10 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,2 specif. Gewicht übergossen, erhitzt, bis Lösung erfolgt ist, und zur Trockne eingedampft. Hierauf wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure zugetropft und die Lösung mit Wasser verdünnt. Das Ganze wird unter Anwendung einer Saugpumpe (vergl. S. 640) filtrirt und der Rückstand ausgewaschen.

Filter und Inhalt wird dann im Platintiegel unter Zuleitung eines schwachen Sauerstoffstromes verbrannt.

Der Rückstand ist Kieselsäure und wird gewogen.

Diese Probe lässt sich in zwölf Minuten, vom Auffangen des geschmolzenenen Eisens an, ausführen.

b) Lösung in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Man löst 5 g Bohrspäne in 40 ccm Salpetersäure im Becherglase oder besser in einer guten Porzellanschale, welche weniger als Glas angegriffen wird, unter Bedeckung mit einem Uhrglase und unter Abkühlung des Gefässes in einem kalten Wasserbade. Erst nach Aufhören der stürmischsten Gasentwickelung wird auf dem Sandbade erwärmt, schliesslich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Sollte bei Roheisen oder kohlenstoffreichem Stahl die Reaction im kalten Zustande nicht eintreten, so erhitzt man etwas und stellt nach Eintritt des Angriffes wieder kalt. Bei manchen harten Stahlarten ist es nöthig, schon während des Lösens von Zeit zu Zeit ein paar Tropfen Salzsäure zuzufügen.

Dann wird nach Abnahme des Uhrglasdeckels im Luftbade zur Trockne eingedampft und nach Wiederauflegen des Deckels bis zur Zersetzung des Eisennitrats erhitzt. Das Becherglas wird nun abgekühlt und der Rückstand mit 30 ccm Chlorwasserstoffsäure allmählich bis zur Lösung des Eisenoxyds erhitzt. Nochmals wird im Luftbade eingedampft

[1]) Chemical analysis of iron, p. 6.

und der Rückstand abermals mit 30 ccm Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. Nun wird auf 150 ccm mit Wasser verdünnt und durch ein aschenloses Filter filtrirt. Die sich etwa an das Glas setzende Kieselsäure wird sorgfältig mit dem Gummiwischer abgeschabt und mit kaltem Wasser auf das Filter gewaschen. Dort wäscht man den Rückstand zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus.

Das Filter wird getrocknet, im Platintiegel verbrannt bis aller Kohlenstoff verschwunden ist und der Rückstand gewogen, dann nochmals mit einem Tropfen Schwefelsäure und so viel Fluorwasserstoffsäure behandelt, um ihn ganz zu lösen, die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Der Unterschied der Gewichte ist Kieselsäure mit 46,67 Proc. Silicium.

c) Lösung in Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die nachstehend beschriebene Methode ist besonders für siliciumreiche Eisenarten, namentlich Roheisen, zu empfehlen, für welches sie in kürzerer Zeit und mit gleicher Genauigkeit wie die Probe b) ausgeführt werden kann.

1 bis 2 g Bohrspäne werden in einem Platin- oder Porzellantiegel mit 20 ccm für jedes Gramm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht behandelt. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so werden 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (auf 1 Thl. Schwefelsäure 1 Thl. Wasser) zugesetzt, und es wird eingedampft, bis reichliche Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Dann lässt man abkühlen, verdünnt mit 150 ccm Wasser, erhitzt sorgfältig, bis alles Eisensulfat gelöst ist, filtrirt heiss, wäscht mit verdünnter Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, dann mit heissem Wasser aus, glüht und wägt, behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, glüht und wägt wieder. Der Verlust ist Kieselsäure.

Beschleunigte Probe. Auch hier kann man zur Beschleunigung die doppelte Wägung fortlassen.

Man wirft das gepulverte oder wenigstens gekörnte Eisen (von grauem Roheisen 2 bis 3 g, von weissem Roheisen oder schmiedbarem Eisen 5 bis 10 g) in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, und zwar für jedes Gramm Eisen 12 ccm, nach und nach (um zu heftiges Schäumen zu vermeiden) in ein geräumiges Becherglas, erwärmt, nachdem die Gasentwickelung nachgelassen, auf dem Sandbade, ohne vollständig einzudampfen.

Dann giesst man den Inhalt in einen Porzellantiegel oder besser in ein Meissener Glühschälchen, spült mit wenig Wasser nach, setzt unter Umschütteln concentrirte Schwefelsäure und zwar 1,5 ccm für jedes Gramm Eisen hinzu, und dampft auf dem Sandbade zur Trockne ein, glüht den Tiegel oder das Schälchen zur Verbrennung des Kohlen-

stoffs, wenn nöthig unter Zuleitung eines Sauerstoffstromes, lässt erkalten, setzt zum Rückstande auf jedes Gramm Eisen 12 ccm concentrirte Salzsäure und erwärmt bis zur völligen Lösung des Eisenoxyds; wäscht vermittelst Decantation durch verdünnte Salzsäure aus, filtrirt, glüht, ohne langsam zu trocknen, Filter und Rückstand im Platintiegel, lässt im Trockner (Exsiccator) erkalten und wägt die Kieselsäure unmittelbar.

d) Aufschliessen der Kieselsäure.

Das Eisen wird in Form feiner Späne und mit Salpetersäure, wie bei den beschriebenen Methoden b) und c) gelöst. Man nimmt 12 ccm auf 1 g Eisen, spült alles in eine Abdampfschale, dampft zur Trockne, vermeidet ein Spritzen durch fleissiges Umrühren, lässt abkühlen, fügt für jedes Gramm Eisen 8 ccm concentrirte Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht zu, dampft abermals ein, ohne zu stark zu erhitzen, fügt nochmals 5 bis 6 ccm Salzsäure für je 1 g Eisen zu, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht aus, bis das Filtrat keine Reaction nach Eisen mehr zeigt.

Den Rückstand, der aus Kieselsäure, Grafit, etwas Eisen und Mangan besteht, glüht man im Platintiegel (Salpeterzusatz zur Beschleunigung der Verbrennung aller Kohle ist sehr gefährlich für den Tiegel) und giebt ungefähr die sechsfache Menge des Rückstandes an Natriumkaliumcarbonat hinzu, schmilzt, weicht die Schmelze in Wasser auf, setzt Salzsäure in reichlichem Ueberschusse zu, dampft im Wasserbade zur Trockne ab, befeuchtet den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, löst durch Zusatz von Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab, die nunmehr rein ist, um sie nach der Trocknung zu wägen.

Diese Methode nimmt mehr Zeit in Anspruch als die Methode a).

B. Bestimmung von Silicium neben Kieselsäure.

Die vorher beschriebenen Methoden geben zwar alles Silicium des Eisens als Kieselsäure an, aber ebenso diejenige Kieselsäure, welche bereits fertig gebildet, z. B. als Schlacke, im Eisen enthalten war.

Beide Substanzen kann man, wenn sie nicht etwa nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind, durch Verflüchtigung des Eisens mittelst Chlorgasstromes nach folgender Methode trennen und unterscheiden:

Der zu benutzende Apparat ist bereits S. 618 abgebildet und S. 617 und S. 619 beschrieben.

Er wird durch Einschaltung von Röhren, welche mit dreibasischem Calciumphosphat gefüllt sind, noch vervollständigt, oder es werden Schiffchen mit dem Calciumphosphat versehen, und vor und hinter das Schiffchen, welches das Eisen enthält, gebracht (vergl. S. 619), da es vor

allen Dingen darauf ankommt, einen reinen Chlorstrom zu erhalten, der nicht nur vollkommen trocken und frei von Sauerstoff und Kohlensäure, sondern auch frei von jeder Spur Salzsäure ist. Zur Befreiung von Salzsäure leitet man ihn übrigens auch durch Kaliumpermanganatlösung (vergl. S. 617).

Ist der Apparat fertig zusammengesetzt, so lässt man einen schwachen Chlorgasstrom eintreten, entzündet die Brenner des ersten Ofens und erhitzt das Rohr zur schwachen Rothglut, bringt 1 g Roheisen oder 3 g schmiedbares Eisen in das Porzellanschiffchen, bringt das Schiffchen in die Mitte des Verbrennungsrohres, jenachdem auch die beiden Schiffchen mit Calciumphosphat davor und dahinter, und lässt den Strom des Chlors im kalten Zustande des Ofens 10 bis 15 Minuten durchströmen, um sicher zu sein, dass aller Sauerstoff ausgetrieben ist. Dann erhitzt man allmählich das Verbrennungsrohr vom vorderen Ende des Schiffchens an.

Die Hitze muss hoch genug sein, um das Eisenchlorid zu verflüchtigen, welches sich jetzt im kühleren Theile des Verbrennungsrohres ansetzen soll. Der Gasstrom darf nicht zu stark sein, damit kein Eisenchlorid in die Wasserröhre getrieben wird. Werden die Dämpfe von Eisenchlorid schwächer, so wird der nächste Brenner erhitzt u. s. f., bis keine Eisenchloriddämpfe mehr entweichen. Zuletzt muss das Rohr auf der ganzen Länge des Schiffchens in dunkler Rothglut sein. Sollte sich einmal das Rohr durch condensirtes Eisenchlorid verstopfen, so verflüchtigt man dieses dort durch eine untergehaltene Spirituslampe. Haben die Dämpfe ganz aufgehört, so lässt man abkühlen und holt das Schiffchen heraus, welches den Kohlenstoff, die Schlacke und den grösseren Theil des Mangans als Manganchlorür ($MnCl_2$) enthält (vergl. S. 616) und dessen Inhalt man zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schlacke benutzen kann.

Man löscht die Brenner, lässt abkühlen, nimmt die Wasserflaschen *k* und *l* ab und schüttet ihren Inhalt in eine Platinschale, welche etwas einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure enthält, um die Einwirkung des Chlors auf das Platin zu hintertreiben. Etwa in der Leitungsröhre angesetzte Kieselsäure wäscht man sorgfältig nach. Dann setzt man 5 ccm starke Schwefelsäure zu, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zum Aufhören der Schwefelsäuredämpfe, kühlt ab, setzt 100 ccm kaltes Wasser zu und filtrirt auf einem aschenfreien Filter, verbrennt und wägt die Kieselsäure.

Es ist zu bemerken, dass neben der Kieselsäure auch Titansäure vorhanden ist, falls das Eisen Titan enthielt, denn beide werden als Chloride ($SiCl_4$ und $TiCl_4$) verflüchtigt und durch Wasser in die Säuren:

$$SiCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SiO_2$$

und

$$TiCl_4 + 2H_2O = 4HCl + TiO_2$$

zersetzt.

Diese Methode ist nur für ganz genaue Bestimmungen zu empfehlen, bei denen die Nebeneinanderfeststellung von Silicium und Kieselsäure Aufgabe ist; für gewöhnliche praktische Zwecke dauert sie zu lange und man berechnet daher das Silicium lieber aus der Differenz von Gesammtsilicium und Schlackensilicium.

2. Kieselsäure (Schlacke).

Die Schlackenbestimmung ist um so schwieriger, je weniger Schlacke im Eisen enthalten ist. In der Praxis benutzt man die nachstehenden Methoden mit Jod oder Chlor nur für Schweisseisen; jedoch wäre ihre Ausdehnung auf verbrannten Stahl oft empfehlenswerth.

a) Jodprobe.

5 g Bohrspäne werden in einem, am besten durch Eis oder Schnee, gekühlten Becherglase mit 25 ccm eiskaltem ausgekochten oder besser luftleer gepumpten Wasser übergossen und damit umgerührt, bis alle Luft entwichen ist; dann setzt man 28 bis 30 g reines Jod zu, rührt so lange um, bis alles Jod und alles Eisen gelöst ist, was mehrere Stunden dauert, fügt 100 ccm kaltes, luftfreies Wasser zu, lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit auf ein aschenfreies Filter ab. Man prüft den Rückstand nach wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf einen etwa zurückgehaltenen Gehalt an Eisen. Entweicht hierbei Wasserstoff, so muss das angesäuerte Wasser schleunigst abgegossen und mit dem Zusatz von Jod fortgefahren werden.

Der Rückstand enthält endlich nur Kieselsäure, Schlacke, Grafit, amorphen Kohlenstoff (vgl. S. 638) und Eisenoxyd, falls dieses im Eisen vorhanden gewesen war. Man bringt diesen Rückstand auf ein Filter, wäscht einmal mit verdünnter Säure (1 Thl. Chlorwasserstoffsäure auf 20 Thle. Wasser), dann mit kaltem Wasser aus, wäscht den Rückstand vom Filter in eine kleine Platin- oder Silberschale, verdampft zur Trockne, fügt 50 ccm kaustische Kalilösung vom specif. Gewicht 1,1 zu und kocht fünf bis zehn Minuten, giesst nach dem Erkalten auf ein aschenfreies Filter ab, kocht nochmals mit kaustischem Kali, bringt alles auf das Filter und wäscht mit heissem Wasser aus, wäscht, wie vorher, mit verdünnter Salzsäure (1 : 20), dann mit heissem Wasser nach, trocknet, verdampft und wägt Schlacke *und Eisenoxyd*, verfährt hierauf aber zur Bestimmung der Kieselsäure nach der Methode d) (S. 663).

Beim ersten Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser prüft man das Filtrat, bis es kein Eisen, beim zweiten Auswaschen, bis es kein Chlor mehr enthält.

Nach Eggertz[1]) benutzt man statt Jod, welches schwer rein zu erhalten ist, besser eine Lösung von Jod in Eisenjodid. Man behandelt zur Herstellung dieser Lösung 5 g reines Eisen mit 25 g Jod, fügt nach Vollendung der Lösung noch 30 g Jod hinzu, verdünnt mit kaltem, ausgekochtem Wasser auf 50 ccm und filtrirt. Diese Menge der Lösung nimmt man auf je 5 g zu untersuchendes Eisen. Die erhaltene Eisenlösung behandelt man wie vorher.

b) Chlorprobe.

Die Methode zur Siliciumbestimmung B. (S. 663) kann ebenfalls zur Bestimmung der neben dem Silicium im Eisen enthaltenen Kieselsäure benutzt werden, wenn man hierzu den Rückstand im Schiffchen verwerthet. Man bringt ihn in ein Becherglas, löst durch Wasser alle Chlormetalle, die als nichtflüchtig zurückgeblieben waren, filtrirt, wäscht aus und behält Kohlenstoff, Schlacke und Oxyd zurück. Die Kieselsäure bestimmt man dann nach einer der Methoden unter A.

Vergleich der Proben auf Silicium.

Ist Silicium ohne Unterschied des Vorkommens als Silicium oder Kieselsäure zu bestimmen, so empfiehlt sich am meisten die Methode 1. A. a) (S. 659), ist eine Trennung beider Arten des Vorkommens vorzunehmen, so verdient die Methode 1. B. (S. 663) oder 2. b) (S. 666) den Vorzug vor der Methode 2. a) (S. 665), sowohl in Bezug auf Zuverlässigkeit als auf Zeitaufwand.

---

[1]) Jern Kontorets Annaler 1881, p. 301.

III. Bestimmung des Mangans.

Nachweis des Mangans.

Mangan kommt fast in allen Roheisenarten und sehr häufig im schmiedbaren Eisen vor.

Zum Nachweis eines Mangangehaltes schmilzt man einige Milligramme Bohrspäne mit der etwa sechsfachen Menge von Natriumkaliumcarbonat und etwas Salpeter auf Platin (auf einem Bleche vor dem Löthrohr, oder im Platintiegel über der Gasflamme). Grünfärbung des Schmelzproductes ist der Beweis der Anwesenheit von Mangan.

Bestimmung des Mangangehaltes.

Wenn es nur auf Genauigkeit ankommt und die Zeit keine Rolle spielt, bestimmt man das Mangan als Schwefelmangan oder Manganopyrophosphat. Die schnelleren Methoden, welche mehr oder minder zuverlässig sind, werden in solche zur Bestimmung des Mangans in manganreichen, und solche zur Bestimmung des Mangans in manganarmen Eisenarten getheilt.

A. Zeitraubende Methoden.

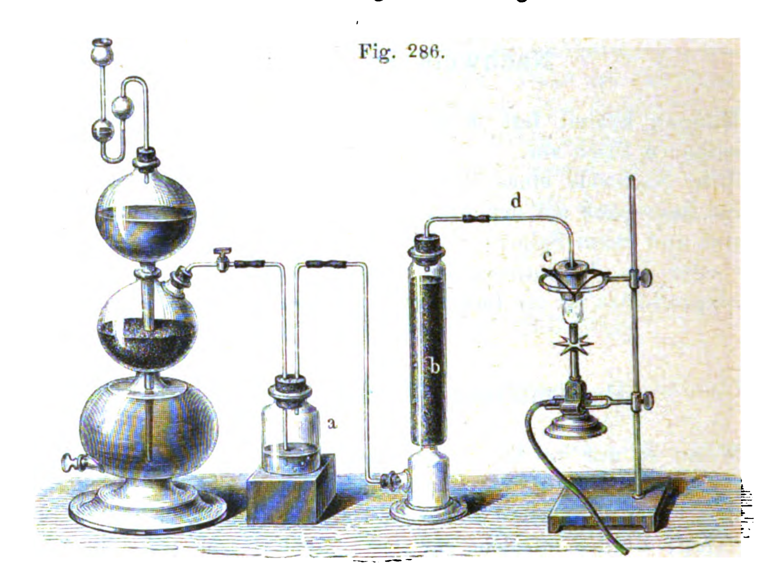
a) Schwefelmanganprobe.

Man löst 5 bis 10 g des Eisens, bei manganarmen Eisensorten auch bis 20 g, in mässig verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, bis der Rückstand nicht mehr nach Salzsäure riecht, befeuchtet mit Salzsäure, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht aus. In dem Rückstande (*R*) kann man Silicium bestimmen, aber derselbe kann auch noch Mangan enthalten.

Das Filtrat, welches sauer reagiren muss, wird zuvörderst von Kupfer, Arsen und Antimon durch Einleiten von Schwefelwasserstoff befreit. Man filtrirt, entfernt den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff

durch Kochen, oxydirt das Eisenchlorür mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat, neutralisirt nach dem Erkalten sorgfältig mit Natriumcarbonat, verdünnt stark, kocht, filtrirt den Eisenniederschlag noch heiss ab, wäscht mit heissem Wasser aus, löst, fällt und behandelt den Niederschlag noch mehrmals in derselben Weise. Dann vereinigt man die erhaltenen Filtrate, macht sie mit Kalilauge alkalisch, übersättigt mit Chlor- oder Bromwasser, filtrirt gefälltes Manganoxyd, Nickel- und Kobaltsuperoxyd ab, nachdem man, falls eine rothe Färbung eingetreten war (Uebermangansäure), etwas Alkohol zugesetzt hatte, löst den Niederschlag in Salzsäure, setzt Ammoniumacetat hinzu, bringt die Flüssigkeitsmenge auf 250 ccm

Fig. 286.



Rosescher Schwefelmanganapparat.

in eine mit gut aufgeschliffenem Stöpsel versehene Flasche von 500 ccm, sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, erhitzt eine Stunde lang auf 80 bis 90° im Wasserbade und filtrirt das gefällte Schwefelnickel und Schwefelkobalt von der Manganlösung ab, während bei sehr kleinen Mengen Einleiten von Schwefelwasserstoff in die in einem Becherglase enthaltene Flüssigkeit bei 60 bis 70° genügt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, welches etwas Ammoniumacetat, freie Essigsäure und Schwefelwasserstoff enthält. Aus der Manganlösung wird das Mangan durch Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt. Zu diesem Zwecke übersättigt man das Filtrat schwach mit Ammoniak, setzt 10 ccm einer concentrirten Lösung von Schwefelammonium hinzu, erhitzt allmählich zum Sieden, nimmt nach zwei bis drei Minuten das Becherglas vom Feuer, lässt fünf Minuten stehen, setzt 5 ccm Schwefelammonium

hinzu und filtrirt durch ein doppeltes Filter. Man wäscht mit luftfreiem Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium hinzugefügt war und hält den Trichter thunlichst bedeckt.

Der aufbewahrte Rückstand *R* (Seite 667) kann noch Mangan enthalten. Man schmilzt ihn daher mit Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter, scheidet die Kieselsäure rein ab (vergl. Seite 663), schlägt in doppelter Fällung aus dem Filtrat durch Ammoniak nieder, filtrirt, fällt aus dem scharf essigsauren und mit Ammoniumacetat versetzten Filtrat, wie vorher angegeben, mit Schwefelwasserstoff bei 70° und im Filtrate mit Schwefelammonium Schwefelmangan, welches man wie den Haupttheil behandelt.

Der Niederschlag wird getrocknet, vom Filter thunlichst getrennt, auf Glanzpapier gebracht, mit einem Uhrglase bedeckt und, nachdem das Filter für sich verascht ist, mit dessen Rückstand und mit etwas Schwefel in dem Tiegel vereinigt. Nun wird das Gemenge erhitzt, während man durch den durchbohrten Deckel einen schwachen Strom von Wasserstoff, der durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet ist, einleitet, allmählich bis zu starker Rothglut; man lässt ohne Unterbrechung des Wasserstoffstromes erkalten und wägt dann.

100 Gew.-Thle. Schwefelmangan entsprechen 63,22 Gew.-Thln. Mangan.

Die Erhitzung des Schwefelmangans mit Schwefel geschieht am einfachsten in dem von H. Rose angegebenen Apparate, welcher in Fig. 286 abgebildet ist. *c* ist der Tiegel mit dem durchlochten Porzellandeckel und dem Rohr *d*, in *a* befindet sich die concentrirte Schwefelsäure, in *b* Chlorcalcium.

Diese Methode ist die genaueste aller bekannten Proben.

b) Manganopyrophosphat-Probe.

Man löst 1 g Bohrspäne in 15 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in einem Becherglase oder zweckmässiger in einer Porzellanschale, dampft zur Trockne im Luftbade oder besser auf dem Sandbade ein und erhitzt behufs Zersetzung der kohligen Substanz, kühlt ab, fügt 10 ccm Chlorwasserstoffsäure zu, erhitzt sorgfältig, bis alles Eisenoxyd gelöst ist, verdampft zur Trockne, bis alle Salpetersäure fort ist, löst wieder in 10 ccm Chlorwasserstoffsäure und verdampft abermals bis zur Syrupsdicke, verdünnt mit kaltem Wasser bis zu etwa 100 ccm, filtrirt und wäscht aus.

Hatte man schmiedbares Eisen, so ist der Regel nach die Filtration entbehrlich und die Flüssigkeit wird einfach aus dem Lösungsgefässe in ein geräumiges Becherglas umgegossen.

Man sollte jetzt etwa 200 ccm Flüssigkeit haben. Diese neutralisirt man unter starkem Umrühren ganz langsam durch Zusatz von Natriumcarbonat. Die Flüssigkeit wird schliesslich dunkelroth und der sich bildende Niederschlag löst sich nur noch langsam auf.

Nun setzt man von der Lösung des Natriumcarbonats nur je zwei bis drei Tropfen gleichzeitig zu, rührt gut um und wartet einige Minuten, ob der Niederschlag wieder verschwindet. Bleibt derselbe entschieden, so fügt man zwei Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu, rührt gut um und wartet, ob der Niederschlag verschwindet; ist dies nicht der Fall, so setzt man noch zwei Tropfen zu und rührt wieder. Dies genügt bei sorgfältiger Arbeit allezeit, sonst muss noch mehr Chlorwasserstoffsäure zugefügt werden, bis der Niederschlag verschwindet, aber man muss sich ja hüten, zu viel Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen. Verhindert die dunkle Färbung der Flüssigkeit klar zu erkennen, ob ein Niederschlag da ist oder nicht, so stellt man das Becherglas auf ein weisses Papier. Sobald also die Flüssigkeit wieder klar ist, setzt man 5 g Natriumacetat, welches in einigen Cubikcentimetern Wasser gelöst ist, zu, rührt gut um und verdünnt die Lösung auf etwa 700 ccm mit kochendem Wasser, erhitzt zum Kochen und erhält sie zehn Minuten im Sieden, lässt dann unter Abkühlung an der Luft den Niederschlag absetzen, filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser aus in eine grosse Schale, in der das Filtrat schnell verdampft wird.

Den ausgewaschenen Eisenniederschlag bringt man mit einem Platinspatel in dasselbe Becherglas, in welchem der Niederschlag hervorgerufen worden war, löst die am Filter und an dem Platinspatel anhängenden Theile des Niederschlages durch etwa 10 ccm Chlorwasserstoffsäure, wäscht das Filter aus und löst den Niederschlag im Becherglase mit einer gerade hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure auf. Dann kühlt man die Lösung ab und wiederholt Fällung, Filtration und Sammlung des Niederschlages wie zuvor, wiederholt auch alle Operationen zum dritten Male. Hierauf dampft man alle vereinigten Filtrate auf 300 ccm Volumen ein und bringt die Lösung in ein Becherglas.

Sollte sich etwas Mangan bei der Eindampfung in Berührung mit der Luft oxydirt haben, so bildet dieses einen festhaftenden Rand von Manganoxyd an dem Gefässe. Man löst ihn, nachdem die Flüssigkeit ausgegossen ist, mit zwei oder drei Tropfen Chlorwasserstoffsäure und wäscht die Lösung in das Becherglas.

Sollte sich etwas Eisenoxyd ausscheiden, so filtrirt man die Lösung, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, löst in einigen Tropfen Salzsäure und führt die Lösung in ein Becherglas, setzt Natriumcarbonatlösung zu, macht sie schwach essigsauer, kocht und filtrirt zur Hauptlösung.

Diese Hauptlösung enthält nun alles Mangan, Nickel und Kobalt und den grössten Theil Kupfer.

Man setzt jetzt 10 g Natriumacetat und einige Tropfen Essigsäure zu, erhitzt zum Kochen und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoff 15 Minuten lang durch die etwa 70° warme Lösung. Kupfer, Kobalt und Nickel fallen nieder. Es wird filtrirt; das Filtrat wird gekocht, um einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff auszutreiben, und dann fügt man

nach einiger Abkühlung Bromwasser im Ueberschusse zu, lässt, falls nicht gleich ein Niederschlag erfolgt, die Lösung eine oder zwei Stunden an einem warmen Platze stehen, damit sich Mangandioxydhydrat ausscheide. Bildet sich sogleich ein Niederschlag, so fügt man so lange Bromwasser zu, bis nach dem Absetzen des Niederschlages die Flüssigkeit stark gefärbt ist, und lässt ebenfalls eine bis zwei Stunden stehen. Nun erhitzt man langsam bis zum Sieden, um den Ueberschuss von Brom auszutreiben, lässt abkühlen, absetzen, filtrirt, wäscht aus, was vorsichtig und ohne den Niederschlag aufzurühren, geschehen muss, sonst gehen Theile davon durchs Filter. Sodann löst man den Niederschlag auf dem Filter in wässeriger, schwefliger Säure, die etwas Chlorwasserstoffsäure enthält, führt die Lösung in eine Platinschale über und wäscht das Filter gut aus. Ebenso löst man mit etwas wässeriger, schwefliger Säure etwa am Becherglase anhängendes Mangandioxyd und bringt es auf das Filter. Durch Kochen in der Schale treibt man einen Ueberschuss von schwefliger Säure aus, fügt 5 bis 10 ccm einer klar filtrirten Lösung von Natrium-Ammonium-Phosphat zu, erhitzt zum Kochen und fügt Ammoniak tropfenweise, unter starkem Umrühren zu. Sobald sich ein Niederschlag von Ammonium-Mangan-Phosphat zu bilden beginnt, hört man mit dem Zusetzen auf und rührt, bis der Niederschlag krystallinisch wird. Ist diese Aenderung eingetreten, so wird tropfenweis bei beständigem Umrühren in Siedehitze Ammoniak zugesetzt, bis alles gefällt ist und der Niederschlag ganz krystallinisch erscheint. Der neu entstehende Niederschlag ist oft zuerst nicht krystallinisch, wird es aber bald nach einigem Umrühren; nun werden noch 12 Tropfen Ammoniak zugesetzt, das Gefäss wird vom Feuer genommen und stark abgekühlt. Hierauf wird durch ein aschenfreies Filter filtrirt, mit schwach ammoniakalischem, kaltem Wasser, welches auf 100 ccm 10 g Ammoniumnitrat gelöst enthält, ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction mehr auf Chlorwasserstoffsäure giebt. Der Niederschlag wird auf dem Filter getrocknet, letzteres für sich verbrannt, das Mangansalz in demselben Tiegel allmählich erhitzt, schliesslich geglüht und der Rückstand wird dann gewogen. Er ist Manganopyrophosphat ($Mn_2P_2O_7$) mit 38,73 Proc. Mangan.

Diese Methode steht an Zuverlässigkeit der Schwefelmanganprobe nach.

c) Manganoxydoxydulprobe.

Abgesehen von der Vereinigung des ersten Theiles der einen mit dem zweiten Theile der anderen Probe kann man auch, freilich auf Kosten der Genauigkeit, den mit Brom erhaltenen Niederschlag von Mangandioxydhydrat trocknen, glühen und als Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) mit 72,05 Proc. Mangan wägen. Die Ungenauigkeit liegt, abgesehen von der Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, die Natriumsalze vollständig auszuwaschen, in der wechselnden Zusammensetzung des Oxydoxyduls.

In dem Falle, in welchem man dennoch die Bestimmung des Mangans als Manganoxydoxydul vorzieht, ist das Filtrat von dem mit Natriumacetat erhaltenen Niederschlage auf 36° C. zu erwärmen und das Mangan als Dioxydhydrat durch Einleiten von Chlor abzuscheiden. Etwa sich bildende Uebermangansäure ist durch Zusatz von Alkohol zu reduciren. Das Dioxydhydrat wird in Chlorür und dieses durch Natriumcarbonat in Mangancarbonat, dann durch Glühen in Oxydoxydul umgewandelt.

B. Schnelle Proben.

Die meisten schnellen Proben gründen sich auf Maassanalyse, einige auf Färbung. Man führt das Mangan entweder in Uebermangansäure oder in Manganoxyd über und titrirt den Ueberschuss des Lösungsmittels, oder man führt es in Mangandioxyd oder in saures Manganigphosphat oder in eine Mangansilberverbindung über.

a) Dioxydprobe (Volhardsche Methode).

Die Methode gründet sich auf die Thatsache, dass alles Mangan gefällt wird, wenn Kaliumpermanganat zu einer neutralen, manganhaltigen Salzlösung gesetzt wird, nach der Formel:

$$2\,KMnO_4 + 3\,MnSO_4 + 7\,H_2O = 5\,H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Jedoch vollzieht sich diese Umsetzung nur dann, wenn gleichzeitig andere stark basische, nicht höher oxydirbare Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd, zugegen sind.

Das Eisen muss als Oxyd vorhanden sein und muss bei Gegenwart grösserer Mengen (also der Regel nach) vorher abgeschieden werden, was wiederum durch Zinkoxyd geschieht.

Sobald in der zu untersuchenden Lösung alles Mangan oxydirt ist, färbt sich dieselbe durch weiteren Zusatz von Kaliumpermanganat.

Das Permanganat kann bezüglich seines Titers wieder auf Eisen bezogen werden:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O,$$

d. h. 2 Mol. Permanganat oxydiren 10 Mol. Eisensulfat. 2 Permanganat = 3 Mangansulfat oder 10 Eisensulfat, also Mangan : Eisen = 3 : 10 oder (die Atomgewichte = 55 und 56 angesetzt) $= \frac{55}{56} \cdot \frac{3}{10} = 0{,}2946$ ist der Titer des Mangans gegenüber Eisen.

Die Ausführung geschieht folgendermaassen [1]):

[1]) Fresenius II, S. 443 und Winkler, Maassanalyse, S. 127.

Eine solche Menge von Eisen in Form von Bohrspänen wird gelöst, dass darin 0,3 bis 0,5 g Mangan enthalten sind. Kennt man den Mangangehalt auch annähernd nicht, so muss eine Vorprobe gemacht werden.

Man löst in Salpetersäure (25 ccm) von 1,2 specif. Gewicht in einer Kochflasche, verdampft in einer Porzellanschale, zuletzt unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat, zur Trockne und erhitzt bis zur Zerstörung des Nitrates und alles Kohlenstoffes, oder man setzt zur Lösung in Salpetersäure 12 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. auf 1 Thl. Wasser) zu und verdampft, bis alle Schwefelsäuredämpfe verschwunden sind.

Hierauf löst man den Rückstand in 15 ccm Chlorwasserstoffsäure, fügt 12 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und verdampft, bis die Schwefelsäure anfängt abzurauchen. Man lässt abkühlen, fügt 100 ccm Wasser zu und erhitzt, bis alles Eisensulfat gelöst ist.

Man wäscht jetzt das Ganze in eine graduirte Flasche, so dass einschliesslich des Waschwassers die Flüssigkeit 200 ccm nicht übersteigt, und fügt dann Natriumcarbonat so lange zu, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich nur schwierig wieder auflöst. Sodann setzt man in Wasser aufgeschwemmtes Zinkoxyd in Absätzen zu bis alles Eisen gefällt ist.

Das Zinkoxyd bereitet man nach Emmerton[1]) in folgender Weise: Man löst käufliches Zinkweiss in Chlorwasserstoffsäure, so dass ein Ueberschuss des ersteren bleibt, fügt etwas Bromwasser zu, erhitzt, filtrirt und schlägt das Zink mit Ammoniak nieder, indem man sorgfältig einen Ueberschuss daran vermeidet, wäscht durch Abgiessen aus, schüttelt gut um und wiederholt letzteres vor jedesmaligem Gebrauche.

Auch nach dem jedesmaligen Zusatze zu der manganhaltigen Lösung schüttelt man gut um, bis das Eisen gefällt ist, wofür das Kennzeichen das plötzliche Gerinnen der bis dahin allmählich dunkler braunroth gewordenen Lösung und die milchige Beschaffenheit der über dem Niederschlage stehenden Lösung ist.

Nun füllt man genau auf 300 ccm (nach Winckler auf 1 l) auf, mischt gut (am besten durch wiederholtes Umgiessen), lässt den Niederschlag absetzen und filtrirt durch ein grosses, trockenes Filter.

Vom Filtrate pipettirt man 200 g ab, oder soviel als einem Gramme der Substanz entsprechen; bringt diese Menge in einen Kochkolben von 500 ccm Inhalt, erhitzt zum Kochen und fügt zwei Tropfen Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bei, setzt aus der Bürette langsam Permanganatlösung zu und schüttelt beständig um. Das Manganhydrodioxyd setzt sich ab. Ist die Reaction fast vollendet, so ist die Lösung leicht gefärbt, oder die Färbung verschwindet nach dem Umschütteln und kurzem Stehen. Endlich ist die Reaction ganz vollendet und es bleibt die rosenrothe Farbe.

Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Permanganatlösung, multiplicirt mit dem ermittelten Mangantiter (Eisentiter mal 0,2946), giebt die Menge des Mangans in der Probe.

---

[1]) Transact. of the Am. Inst. of Min. Engin., Vol. X, p. 201.

Brauchbarkeit der Probe. Die Probe ist für alle Eisenarten geeignet, welche nicht sehr geringe Mengen Mangan enthalten. Die Probe ist unter dieser Einschränkung die empfehlenswertheste von allen schnellen Proben. Hat man Spiegeleisen zu untersuchen, so nimmt man 0,75 g der Substanz.

Abänderungen. Die Probe ist von Schöffel und Donath[1]) etwas abgeändert und besonders für Ferromangan ausgebildet worden.

1 bis 2 g des Eisens werden mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, die nach dem Erkalten durch Papier filtrirte Lösung wird mit Kaliumchlorat gekocht und dann auf 200 bis 300 ccm verdünnt. Ein bestimmter abpipettirter Theil der Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd versetzt und in eine nahezu kochende Kaliumpermanganatlösung gethan; die letztere ist durch Kochen von 200 bis 300 ccm Wasser mit 30 ccm gesättigter Zinkvitriollösung und Zufügung von Kaliumpermanganat erhalten. Die Mischung wird wieder ins Kochen versetzt, Mangandioxyd scheidet sich aus ($3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$) und der Ueberschuss an Kaliumpermanganat wird durch eine Lösung von arseniger Säure zurücktitrirt ($2\,Mn_2O_7 + 3\,As_2O_3 = 3\,As_2O_5 + 4\,MnO_2$).

Die Methode ist (nach Lax) nur dann zuverlässig, wenn das Kaliumpermanganat auf Mangan unmittelbar gestellt war[2]).

Eine weitere Abänderung hat Meineke vorgeschlagen[3]). Das Eisen wird in einem Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure (1,13 specif. Gew.) und 1 Vol. Salpetersäure (1,4 specif. Gew.) gelöst, zur Oxydation des Eisens mit 0,5 ccm eines heissen Gemisches von 100 g Chromsäure mit 100 ccm Wasser versetzt und in einem Messkolben gekocht. Chrom- und Schwefelsäure werden dann durch 20 bis 25 ccm kalt gesättigte Chlorbariumlösung gefällt, dann wird Zinkoxyd zugesetzt, bis flockiges Eisenoxydhydrat und Chromoxyd ausgeschieden sind, und die Flüssigkeit bis 500 ccm aufgefüllt. 250 ccm der Lösung werden abfiltrirt und in die in einem Messkolben enthaltene Kaliumpermanganatlösung, die mit Chlorzink versetzt ist, eingetragen. Wieder wird aufgefüllt und 250 ccm der Flüssigkeit, welche überschüssiges Kaliumpermanganat enthalten, werden abfiltrirt, mit Antimonchlorür reducirt und der Ueberschuss des letzteren wird mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt.

Diese Abänderung ist umständlich und enthält Fehlerquellen wegen der Nothwendigkeit, mit dem Volumen der entstehenden Niederschläge zu rechnen.

b) Chloratprobe (Hampesche Methode[4]).

Diese Methode gründet sich auf die Benutzung des Kaliumchlorats und empfiehlt sich sowohl für manganreiche, wie für manganarme Eisenarten. Man löst 1 g Ferromangan oder Spiegeleisen, oder 5 bis 10 g

---

[1]) Kerl, Fortschritte, S. 76. — [2]) Kerl, Fortschritte, S. 75. — [3]) Kerl, Fortschritte, S. 77. — [4]) Vergl. Chemiker-Zeitung 1883, S. 1106.

von manganarmem schmiedbaren Eisen, ersteres in 20, letzteres in 50 bis 100 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, in einem langhalsigen Kolben von 300 bis 500 ccm Inhalt; ist das Eisen gleichzeitig grafithaltig, so wendet man die 20fache Menge Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht an [1]). Nach vollendeter Lösung, der Regel nach in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, wird, wenn nöthig, verdünnt und filtrirt, sonst direct bis zum Entweichen weisser Dämpfe eingekocht; man fügt zu der ununterbrochen in gelindem Sieden gehaltenen Flüssigkeit die 10- bis 20fache Menge des voraussichtlich vorhandenen Mangans an Kaliumchlorat in kleinen Mengen und Pausen von 2 bis 3 Minuten, jedesmal 0,5 g, nachdem man jedesmal den Kolben vom Feuer genommen hat, bis intensiv grüne Dämpfe von chloriger Säure nicht mehr entweichen, im ganzen der Regel nach 8 bis 10 g festes Kaliumchlorat, kocht 15 Minuten, lässt abkühlen, verdünnt mit kaltem Wasser auf etwa 200 ccm, bringt den Niederschlag auf einen langstieligen Trichter mit Asbestfilter, welches stets Papierfiltern vorzuziehen ist, da letztere eine breiige Masse bilden und Fehler hervorrufen, filtrirt so schnell als möglich und wäscht so lange mit Wasser aus, bis Jodkalium das Filtrat nicht mehr blau färbt.

Die Reaction ist:

$$KClO_3 + HNO_3 = KNO_3 + HClO_3 \quad \text{und} \quad 2\,HClO_3 + Mn(NO_3)_2 = 2\,HNO_3 + MnO_2 + 2\,ClO_2.$$

Filter sammt Niederschlag wird nun in einem Kolben (dem Fällungskolben) mit einem Stückchen Natriumcarbonat und etwas verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, damit alle Luft verdrängt wird. Dann lässt man Ferroammoniumsulfatlösung einlaufen, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukventil und erwärmt auf dem Sandbade unter öfterem Umschütteln. Ist der braunschwarze Niederschlag ganz verschwunden, so kühlt man ab und titrirt mit Kaliumpermanganat zurück.

Die Umsetzung des Mangandioxyds mit Ferrosalzen geschieht nach der Formel:

$$MnO_2 + 2\,FeO = MnO + Fe_2O_3.$$

Abänderungen. Nach einer wenig abweichenden Methode werden, nachdem der Niederschlag vom Filter möglichst abgespritzt war, auf die Ränder des Filters einige Cubikcentimeter schwefelsaures Ferroammonsulfat gebracht, bis alles Mangandioxyd weggelöst ist; man setzt gemessene Eisenlösung hinzu, verschliesst den Kolben mit einem Ventil bis zur völligen Lösung alles Mangandioxydes, lässt in mässiger Wärme stehen und titrirt dann das überschüssige Eisenoxydul mit Chamäleon zurück:

$$MnO_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,Fe\,3\,SO_4 + 2\,H_2O.$$

Die Eisenlösung wird für manganreiche Proben nach Lösung von Eisenammonsulfat (71,4085 g) und Zusatz von 50 ccm Schwefelsäure

[1]) Nach Post: Wenn das Gewicht der Probe 1 g und weniger beträgt, 20 bis 25 ccm Säure, für jedes Gramm Eisen mehr 10 ccm.

durch Verdünnung auf einen Liter hergestellt. 1 ccm entspricht dann 0,005 g Mangan.

Statt dessen kann man auch den auf dem Asbestfilter, welches in diesem Falle besser durch ein doppeltes Papierfilter zu ersetzen ist, befindlichen Niederschlag mit einer Lösung von Oxalsäure behandeln.

Diese ist dargestellt durch Auflösen von 16 g Oxalsäure in einem Gemische von 1600 ccm Wasser und 400 ccm concentrirter Schwefelsäure. Man wendet von derselben 50 bis 80 ccm an, bringt sie auf den Niederschlag, fügt 100 ccm Wasser zu und erwärmt unter Umschütteln auf 60° C. bis zur Lösung des Niederschlages. Nun wird wie vorher mit Kaliumpermanganat titrirt.

Zur Berechnung wird die gefundene Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit dem Titer der Chamäleonlösung auf Eisen und 0,491 multiplicirt.

Brauchbarkeit der Probe. Die Probe ist bei Einhaltung der angegebenen Regeln sehr brauchbar, jedoch darf Phosphorsäure in grossen Mengen nicht gegenwärtig sein, ebenso schädigen Kobalt, Blei und Wismuth deren Genauigkeit. Ausserdem ist zu beachten, dass sich unter noch nicht aufgeklärten Umständen doch noch Mangan im Filtrat vorfinden kann, was ebenfalls die Genauigkeit der Probe beeinträchtigt.

c) Chlorkalkprobe (Pattinsonsche Methode[1]).

Die Methode gründet sich auf die Fällung des Mangans als Mangandioxyd durch Calciumhypochlorit und Calciumcarbonat in Gegenwart von Eisenchlorid.

Letzteres oder Zinkchlorid ist nöthig, um die Fällung des Mangans in einer niedrigeren Oxydationsstufe als Mangandioxyd (MnO_2) zu verhindern.

Man löst 5 g Spiegeleisen oder Ferromangan in 50 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, verdampft zur Trockne, erhitzt zur Zerstörung der kohligen Substanz, löst wieder in Chlorwasserstoffsäure, kocht, um die Salpetersäure zu entfernen, aber nicht bis zur Trockne, setzt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu und verdünnt mit 10 ccm Wasser.

Nun wird Calciumcarbonat, welches durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit Natriumcarbonat bei etwa 80° C., Auswaschen des Niederschlages und Trocknen desselben, erzeugt war und welches in Wasser aufgeschwemmt ist, so lange zugesetzt, bis die Lösung infolge der Neutralisation der freien Säure röthlich wird; man fügt 5 bis 6 Tropfen Chlorwasserstoffsäure und 100 ccm einer Lösung von Bleichkalk (Calciumhypochlorit) hinzu. Letztere ist durch Behandlung von 15 g Bleichkalkpulver mit 1 Liter Wasser und Filtration hergestellt worden.

---

[1]) Blair, S. 103; Post, S. 465; Kerl, Fortschritte, S. 7.

Sodann werden ungefähr 300 ccm kochendes Wasser zugesetzt, wodurch die Temperatur des Gemisches auf etwa 70° C. steigt; hierauf wird Calciumcarbonat unter beständigem Umrühren zugefügt, bis alles Eisen gefällt ist.

Sollte nach der Zufügung des Calciumcarbonats zur Fällung des Eisens die überstehende Flüssigkeit eine rothe Färbung haben (eine Folge der Bildung von etwas Permanganat), so fügt man einige Tropfen Alkohol zur Reduction hinzu. Nun wird filtrirt, ausgewaschen, bis chlorfreies Filtrat erfolgt, das Filter sammt Niederschlag in das Fällungsgefäss gebracht und es werden 100 ccm der Grundlösung von Ferrosulfat zugesetzt.

Diese Lösung ist folgender Maassen hergestellt: Man löst 10 g des krystallisirten Ferrosulfats ($FeSO_4, 7H_2O$) in 900 ccm Wasser und 100 ccm concentrirter Schwefelsäure. 1 ccm dieser Lösung ist etwa gleich 0,002 g Eisen oder annähernd 0,001 g Mangan und wenn das Kaliumpermanganat die gewöhnliche Stärke von 1 ccm = 0,007 g Eisen hat, so ist 1 ccm Kaliumpermanganat gleich etwa 3,5 ccm Eisensulfat.

Wenn der Niederschlag gelöst ist, wird die Lösung auf 1 Liter verdünnt und der Ueberschuss des Ferrosulfats titrirt.

Die Methode ist für Spiegeleisen und Ferromangan ebenso zuverlässig wie die Dioxydprobe (S. 672), aber zeitraubender.

d) Kaliumpermanganatprobe (Kesslersche Methode).

5 g zerkleinertes Eisen werden in 60 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in einer bedeckten Porzellanschale gelöst, die Lösung wird unter Umrühren über der Flamme eingedampft, der Rückstand in einem Platintiegel oder in der Porzellanschale selbst geglüht, bis alle organische Substanz verbrannt ist. Der Rückstand wird mit 35 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,19 specif. Gewicht behandelt. Man verdünnt auf 100 ccm, schüttelt gut um und setzt dabei langsam aus einer Bürette Natriumcarbonat zu, bis der Niederschlag sich nicht mehr löst. Der Strahl der Lösung wird dabei auf die Flüssigkeit, nicht gegen die Gefässwand gerichtet. Sodann setzt man Chlorwasserstoffsäure bis zur Klärung der Flüssigkeit zu. Nun wird nach Ueberführung in einen Messkolben verdünnt, für je 1 g Eisen werden 15 ccm einer Lösung von 100 g Natriumsulfatkrystallen in einem Liter Wasser zugefügt, und zur Marke aufgefüllt. Hierauf wird filtrirt. Es wird nun ein Volumen abpipettirt, welches höchstens 0,11 g Mangan enthält, und welches nicht grösser als etwa 100 ccm sein darf, sonst muss es auf dieses Volumen eingeengt werden. Es werden dann 100 ccm Bromwasser (gesättigte Lösung von Brom in Wasser), 50 ccm Chlorzinklösung (200 g Zink im Liter, ohne freie Salzsäure) und 200 ccm Natriumacetat (500 g Krystalle in 1 Liter gelöst) zugefügt, und zwar in der Weise, dass diese drei Flüssigkeiten in eine Kochflasche gebracht, gemischt und dann mit der Manganlösung

(etwa 100 ccm) versetzt werden, und zwar in fünf Theilen und in Pausen von je 15 Minuten. Nun werden noch 10 ccm der Natriumacetatlösung zugesetzt und das Ganze wird zum Kochen erhitzt, bis der Bromgeruch völlig verschwunden und die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Natriumacetatlösung ausgewaschen und mit dem Filter sofort in das Fällungsgefäss zurückgegeben. **Chlorantimonlösung** (15 g Antimonoxyd mit 300 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,19 specif. Gewicht und Wasser zu einem Liter verdünnt) wird jetzt in abgemessenen Mengen von je 5 ccm zu dem Niederschlage zugefügt, bis nach gutem Umrühren in der Kälte der Rest des Niederschlages braun (nicht schwarz) erscheint. Man setzt 25 ccm Chlorwasserstoff hinzu, spült die nun klare Lösung in ein Becherglas und setzt Kaliumpermanganatlösung (3,3 g in einem Liter) so lange zu, bis röthliche Färbung eintritt und eine solche sich wenigstens 6 Secunden lang erhält.

Wird eine gleiche Menge der Chlorantimonlösung für sich unter sonst gleichen Verhältnissen ebenfalls mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, so ergiebt die Differenz die Menge des Kaliumpermanganates, welche dem in dem Niederschlage enthalten gewesenen Mangandioxyd gleichwerthig ist. In Bezug auf die Wirkung können nämlich $2\,KMnO_4$ ebensoviel Sauerstoff abgeben wie $5\,MnO_2$.

Hatte man den Titer der Kaliumpermanganatlösung auf Eisen gestellt (vergl. weiter unten unter Erzen), so entsprechen 280 Gew.-Thle. Eisen 158,13 Gew.-Thln. Kaliumpermanganat oder 217,5 Gew.-Thln. Mangandioxyd oder 137,5 Gew.-Thln. metallischen Mangans [1]).

Der Erfinder der Methode stellt in der angegebenen Weise den Titer der Lösung des Kaliumpermanganats mit Hülfe einer Manganlösung von bekanntem Gehalte fest. Es wird dabei eine Manganlösung benutzt, welche durch Auflösung einer abgewogenen Menge von Manganopyrophosphat in Salzsäure bereitet worden ist.

Die Methode ist nicht genau, da (nach Lax) das Mangan nicht als Dioxyd MnO_2, sondern als $9\,MnO_2, MnO$ gefällt wird und die Reaction zwischen Antimonchlorür und Kaliumpermanganat nicht ganz nach der Formel:

$$2\,KMnO_4 + 5\,SbCl_3 + 16\,HCl = 2\,MnCl_2 + 5\,SbCl_5 + 2\,KCl + 8\,H_2O$$

verläuft.

Zudem ist die Methode wegen der erforderlichen Trennung von Eisen und Mangan für Eisenhüttenlaboratorien zu zeitraubend.

e) Quecksilberoxydprobe (Meinekesche Methode [2]).

Das Mangan wird als Dioxyd aus schwefel-, oder salpetersaurer Lösung durch Quecksilberoxyd und Chlor oder Brom gefällt. Man verfährt wie folgt:

---

[1]) Fresenius II, S. 443. — [2]) Kerl, Fortschritte, S. 78.

Die Lösung wird mit Zinkoxyd gefällt, wie Seite 673 angegeben worden ist, auf ein bestimmtes Volumen (250 bis 400 ccm) gebracht, filtrirt und mit in Wasser aufgeriebenem Quecksilberoxyd versetzt, zum Kochen erhitzt, mit Bromwasser versetzt (vgl. S. 671), die klare Flüssigkeit von dem gefällten Mangandioxyd durch ein Filter decantirt, nachdem eine etwa eingetretene Permanganatfärbung durch einige Tropfen Alkohol fortgenommen ist. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser übergossen, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und filtrirt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit einer schwefelsauren Lösung von Oxalsäure versetzt und der Ueberschuss an letzterer mit Chamäleon zurücktitrirt.

Die Probe bietet keine Vortheile in Bezug auf Zeit und Genauigkeit gegenüber der Volhardschen Methode (S. 672).

f) Colorimetrische Methode (nach Goetz, Pichard, Osmond).

Die colorimetrische Methode erfordert wie die colorimetrische Kohlenstoffprobe ein oder mehrere Grundeisen, deren Mangangehalt durch sorgfältigste Probe (n. S. 667 als Schwefelmangan) ganz genau festgestellt ist.

Auch hier verwendet man (vergl. Seite 653 u. f.) neben der oder den zu untersuchenden Proben stets eine Grundprobe von bekanntem und zwar annäherndem Mangangehalte, wie er in den zu untersuchenden Eisenarten erwartet wird, in Mengen von je 0,2 g, bringt die Proben in lange Glasröhren und löst bei 100° C. Zu jeder Probe kommen 15 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. Die Gläser kommen in eine durchlochte Platte, die das Bad bedeckt, und werden oben mit einem kleinen Glastrichter bedeckt.

Man schüttet dann den Inhalt in eine getheilte Röhre, wäscht nach und füllt auf 100 ccm auf, mischt gut, nimmt 10 ccm der Lösung mit der Pipette und bringt sie in das Lösungsrohr, erhitzt dieses wieder, aber bei 115° C. Zu diesem Zwecke wird statt des Wassers im Bade eine Lösung von Chlorcalcium angewendet. Sobald die Probelösungen zu kochen beginnen, fügt man 0,5 g feines Bleisuperoxyd (PbO_2) zu und kocht genau fünf Minuten. Man misst das Bleisuperoxyd, statt es zu wägen, mit einem Platinlöffel ab. Dann kühlt man im kalten Wasserbade ab und lässt sich das unlösliche Bleisalz absetzen. Die darüber stehende Flüssigkeit bleibt vollständig klar und bedarf nicht der Filtration [1]). Zu diesem Vorgange braucht man der Regel nach eine halbe Stunde. Dann giesst man in die Vergleichsröhre ab und verdünnt bis zur Färbung der im Farbenton zunächst liegenden Grundprobelösung.

Die Vergleichung findet nach einer derselben Methoden statt, welche S. 651 und 655 für Kohlenstoff angegeben waren.

Wenn 0,2 g Eisen angewendet und die Lösung auf 100 ccm verdünnt war, wovon 10 ccm benutzt wurden, so hatte man 0,02 g der

[1]) Kerl, Fortschritte, S. 79.

Probe in Behandlung. Gesetzt, man hätte zwei Grundproben mit 1,2 und 0,6 Proc. Mangan, und hätte diese zu 24 ccm aufgefüllt, so würde 1 ccm = 0,05 und 0,025 Proc. entsprechen. Die Zahl der Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit von gleicher Färbung giebt daher den Mangangehalt durch Multiplication mit 0,05 oder 0,025. Sollte die Probeflüssigkeit von vornherein heller sein, als die Grundflüssigkeit, so verdünnt man letztere.

Auch hier muss man die Proben vor directem Sonnenlichte schützen.

Abänderungen. Osmond löst das Eisen in Salzsäure, dampft ein, nimmt mit 3 bis 4 ccm Salpetersäure (1,2 specif. Gewicht) auf, setzt 300 ccm Natriummetaphosphat zu, schüttelt mit 2 bis 3 g Bleisuperoxyd, verdünnt, filtrirt, lässt die gelbliche Flüssigkeit stehen, bis sie röthlichblau geworden ist, und vergleicht dann.

Anwendbarkeit der Probe. Diese colorimetrische Probe, sowie alle bisher vorgeschlagenen Abänderungen derselben, gestatten nur annähernde Ergebnisse zu erhalten, und selbst diese nur bei manganarmen Eisensorten. Man sollte sie niemals bei mehr als 1,5 Proc. Mangan im Eisen verwenden und zwar nur zur Feststellung, ob ein vorgeschriebener Mangangehalt mindestens eingehalten ist.

g) Chlorgasprobe (Friedmannsche Methode[1]).

Chlorgas wird, nach Verdrängung aller Luft durch Kohlensäure und Austreibung aller Feuchtigkeit, über das Eisen, welches sich in einem Schiffchen (vergl. S. 618) befindet, geleitet; die Erhitzung der Probe darf nur mässig sein, damit das gebildete Manganchlorür nicht schmilzt und Eisentheilchen einhüllt. Nach Vollendung der Operation wird das Chlor wieder durch Kohlensäure verdrängt. Dies alles erfordert zwei Stunden.

Der Rückstand enthält alles Mangan, Grafit, Kupfer, Kobalt, Nickel und Schlacke (vergl. S. 616). Man laugt ihn mit Wasser aus und filtrirt.

Sind im Rückstande Kupfer, Kobalt und Nickel nicht vorhanden, so kann aus dem Filtrat das Mangan unmittelbar mit Ammoniumcarbonat gefällt und als Oxydoxydul gewogen werden, sonst wird Natriumacetat zugesetzt, mit Schwefelammonium gefällt, mit Essigsäure übersättigt, gekocht, dadurch Kupfer, Kobalt und Nickel ausgeschieden, abfiltrirt, das Mangan im Filtrat mit Ammonium und Schwefelammonium gefällt und als Mangansulfid gewogen (vergl. S. 669).

Dasjenige Mangan, welches etwa eingeschlossenen Schlacken angehört, wird hier nicht mit bestimmt.

h) Aetherprobe (Rothesche Methode).

Die von J. Rothe[2]), dem ersten Chemiker der Königl. chem. technischen Versuchsanstalt in Berlin erfundene Methode der quantitativen

[1]) Stahl und Eisen 1888, S. 316. — [2]) Vergleiche Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten 1892.

Trennung des Eisens von anderen Metallen eignet sich besonders zur Abscheidung geringer Mengen anderer Metalle von grossen Mengen Eisen, also namentlich für Eisenarten, welche arm an anderen Metallen sind, aber auch für Eisenerze und andere eisenhaltige Stoffe. Sie gründet sich auf das von Rothe beobachtete Verhalten, wonach Eisenchlorid aus wässeriger chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Aether vollständig ausgezogen werden kann, während viele andere Metallchloride unter den gleichen Bedingungen von Aether nicht aufgenommen werden.

Dieses Verhalten des Eisenchlorids findet darin seine Erklärung, dass Aether mit Eisenchlorid und Chlorwasserstoffsäure eine in Aether sehr leicht lösliche Verbindung bildet. Diese Verbindung, eine leichtbewegliche, bei — 35° C. noch nicht erstarrende olivengrüne Flüssigkeit, über deren Zusammensetzung vorläufig ermittelt worden ist, dass sie auf 1 Mol. Fe_2Cl_6 2 Mol. HCl enthält, wird durch Wasser in ihre drei Bestandtheile zerlegt. Durch stärkere Chlorwasserstoffsäure oder durch eine Lösung von Aether in dieser Säure wird die Verbindung mehr oder weniger, je nach dem Chlorwasserstoff- und Aethergehalte, gelöst, doch vermag überschüssiger Aether diesen Lösungen die Verbindung wieder zu entziehen.

Es ist festgestellt worden, dass Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gew. 1,100 bis 1,105 bei 19° C. (21 bis 22 procentig) nach dem Sättigen mit absolutem Aether das geringste Lösungsvermögen besitzt und dass mit Aether gesättigte stärkere Chlorwasserstoffsäure diese Eisenchloridverbindung leichter auflöst und dieselbe weniger leicht wieder an überschüssigen Aether abgiebt, als entsprechend verdünntere ätherhaltige Chlorwasserstoffsäure.

Dieses Verhalten der Eisenchloridverbindung weist schon darauf hin, dass bei Anwendung dieser Methode der Trennung des Eisens von anderen Metallen folgende drei Bedingungen zutreffen müssen:

1. Das Eisen muss als Chlorid vorhanden sein.
2. Die eisenhaltige Lösung muss bei höherem Eisengehalte mindestens zweimal mit Aether unter Ausschluss von Feuchtigkeit ausgezogen werden.
3. Die wässerige Chlorwasserstoffsäure der extrahirten ätherhaltigen Lösung muss annähernd einen Chlorwasserstoffgehalt von 21 bis 22 Proc. besitzen.

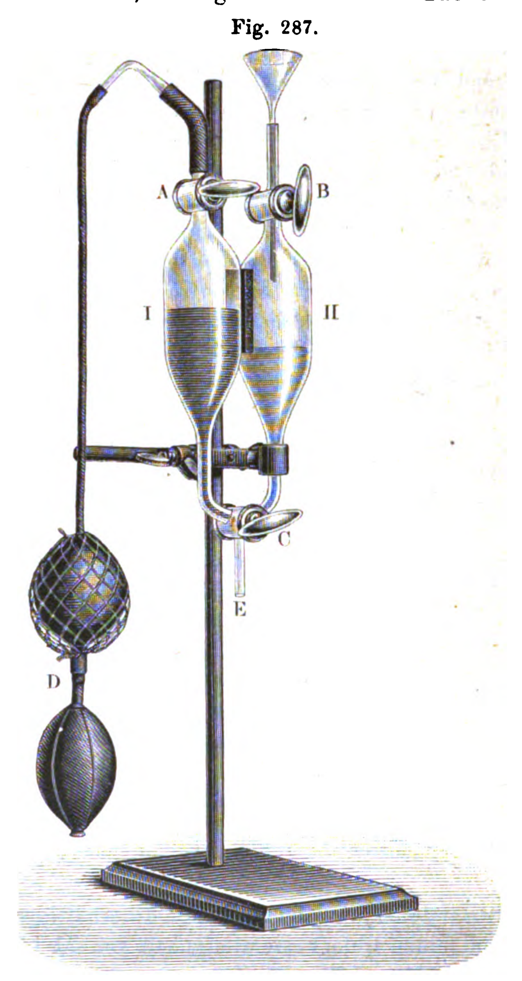
Nach diesem Verfahren lässt sich das Eisen leicht und vollständig vom Mangan, Nickel, Aluminium, Chrom, Vanadium, Kupfer und Kobalt trennen. Viele andere Elemente zeigen aber ein dem Eisen in dieser Beziehung gleiches oder ähnliches Verhalten [1]).

[1]) Die zur Zeit des Druckes dieser Auflage noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen wurden vom Erfinder, dessen Güte der Verfasser diese ausführliche Mittheilung verdankt, fortgesetzt.

Diese Methode gestattet die Anwendung aller möglichen Bestimmungsverfahren für die von Eisen befreiten Elemente.

Zur Erfüllung der zweiten Bedingung (S. 681) wird der in Fig 287 in Ansicht, in Fig. 288 zu einem Theile im Durchschnitt gezeichnete Apparat verwendet, der es ermöglicht, die von Eisenchlorid zu befreiende Lösung bei Luftabschluss beliebig oft mit neuen Aethermengen auszuziehen.

Fig. 287.



Rothescher Aetherapparat.

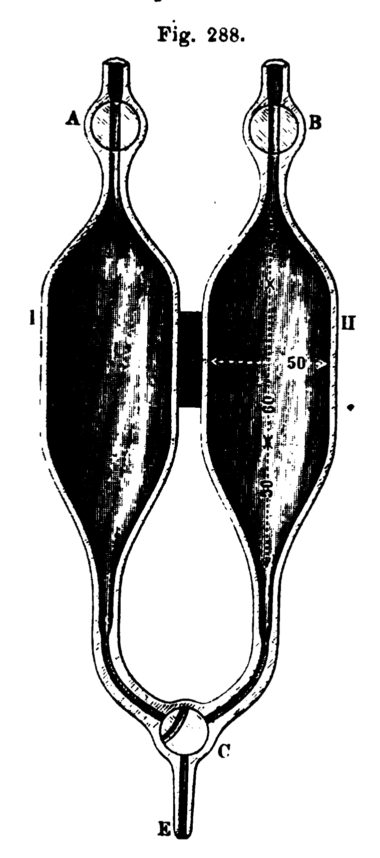
Das Wesentliche an denselben ist die parallele Anordnung der Lösungsgefässe, der die beiden Gefässe verbindende Hahn und die beiden durch Hähne absperrbaren 4 bis 5 mm im Lichten weiten Einfüllröhren.

Beim Gebrauche werden zunächst die beiden Hähne *A* und *B* geöffnet und der Hahn *C* so eingestellt, dass der dunkle Glastropfen auf dem Griffe dieses Hahnes genau auf die Capillare des einen der Lösungsgefässe, beispielsweise I, welches die eisenhaltige Lösung aufnehmen soll, einsteht. Bei dieser Stellung sind zugleich sämmtliche drei Auslässe des Hahnes verschlossen (siehe Figur 288). Dann wird durch einen passenden Trichter, dessen Ende nach dem Einführen durch den Hahn *A* bis etwa zur Hälfte in das Gefäss hineinragt, die concentrirte eisenhaltige Lösung in den Extractionsraum unter Nachspülen mit der geeigneten Flüssigkeit eingefüllt. Der Hahn *A* bleibt zunächst offen.

Das andere Extractionsgefäss (II) wird durch den Hahn *B* auf gleiche Weise mit der erforderlichen Menge Aether beschickt. Nach dem Entfernen des Trichters wird vermittelst einer gewöhnlichen

Gummiball-Druckvorrichtung (*D*) in dem Gefässe II, an welchem dieselbe befestigt wird, ein mässiger Ueberdruck erzeugt und der Dreiweghahn nach dem Gefäss II hin so weit gedreht, bis der Aether aus diesem Gefässe mit mässiger Geschwindigkeit in das Gefäss I einströmt. Beim Durchgang des Aethers durch die Eisenchloridlösung findet je nach dem Eisenchloridgehalt eine schwächere oder stärkere Erwärmung der Flüssigkeit statt, weil schon jetzt der grösste Theil des Eisenchlorids sich mit einer entsprechenden Menge Aether und Chlorwasserstoffsäure zu der oben erwähnten Verbindung vereinigt. Es ist zweckmässig, beide Flüssigkeiten vor dem Mischen gehörig abzukühlen und bei hohem Eisenchloridgehalte den Aether möglichst langsam einströmen zu lassen, weil sonst, wahrscheinlich infolge der stärkeren Erwärmung, ein allerdings sehr kleiner Theil des Eisenchlorids zu Chlorür reducirt wird.

Fig. 288.



Lösungsgefäss.

Der Hahn *C* wird kurz vor der völligen Entleerung des Gefässes II wieder in seine erste Lage nach Gefäss I hin zurückgestellt, bis der Verschluss der drei Auslässe erreicht ist. Nun werden auch die Hähne *A* und *B* abgesperrt und die beiden Flüssigkeiten einige Secunden lang kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Wiedereinstellen des Apparates in das Stativ trennt sich die ätherische Eisenchloridverbindung sehr bald wieder von der specifisch schwereren chlorwasserstoffsauren Lösung. Nach zwei bis drei Minuten werden die Hähne *A* und *B* geöffnet und der Hahn *C* nach Gefäss II hin wieder so weit gedreht, bis die Verbindung beider Gefässe hergestellt ist und die schwerere chlorwasserstoffsaure Lösung in dieses Gefäss einfliessen kann. Die Beschleunigung des Ausfliessens erreicht man durch Eindrücken von Luft in das zu entleerende Gefäss I.

Ist die chlorwasserstoffsaure Lösung so weit aus dem Gefäss I ausgeflossen, dass nur noch die Capillare etwas von dieser Lösung enthält, so wird der Hahn *C* wieder nach Gefäss I hin auf Verschluss gestellt und der Apparat nach Absperrung der Hähne *A* und *B* nochmals kräftig geschüttelt. Durch dieses wiederholte Schütteln wird etwa an den Wandungen des Gefässes I noch haftende chlorwasserstoffsaure Lösung ziem-

lich vollständig abgespült und gelangt auf diese Weise als kleine Tröpfchen in die Capillare und in den unteren engen Theil des Gefässes. Ist die ätherische Eisenchloridlösung vollständig klar geworden, was meistens innerhalb fünf Minuten zu geschehen pflegt, und findet ein weiteres Ansammeln chlorwasserstoffsaurer Lösung nicht mehr statt, so wird nach Oeffnung der Hähne *A* und *B* durch nochmaliges Drehen des Hahnes *C* nach Gefäss II hin der Rest der chlorwasserstoffsauren Lösung vollends in dieses Gefäss einfliessen gelassen.

Es ist zweckmässig, ausser dieser Lösung auch eine geringe Menge der ätherischen Eisenchloridlösung in die Capillare des Gefässes II eintreten zu lassen, weil die Grenzscheide zwischen chlorwasserstoffsaurer Lösung und ätherischer Eisenchloridlösung in der Capillare besser zu erkennen ist, als in der Durchbohrung des Hahnes und weil die geringe Menge der übertretenden ätherischen Eisenchloridlösung (sie beträgt auf 10 mm Capillarlänge nur 0,03 ccm) sich bei dem nachfolgenden zweiten Ausschütteln leicht wieder extrahiren lässt.

Nun wird ein passendes Gefäss, am besten ein Destillirkolben, unter das Auslassrohr *E* des Hahnes *C* gebracht und letzterer nach dem Gefäss I hin soweit zurückgedreht, bis die ätherische Eisenchloridlösung in das Sammelgefäss abfliessen kann. Ist dies erfolgt, so wird der Hahn wieder in die ursprüngliche Lage auf Verschluss gestellt und das Gefäss I mit Aether durch die mindestens 4 mm weite Durchbohrung des Hahnes *A* vermittelst einer Spritzflasche ausgespült. Die in dem engen Theil des Gefässes sich ansammelnde Flüssigkeit wird nach zwei bis drei Minuten der Ruhe nochmals auf etwaige Abscheidung chlorwasserstoffsaurer Lösung untersucht und diese dann, nach vorheriger Erzeugung eines Ueberdrucks in dem Gefäss I, der Hauptmenge im Gefäss II zugefügt.

Dann wird die ätherische Waschflüssigkeit nach erfolgter Zurückstellung des Hahnes *C* durch das Auslassrohr in das Sammelgefäss abgelassen und unter Belassung dieses Hahnes in derselben Lage das Gefäss I noch einmal mit Aether nachgespült.

Hiermit ist das erstmalige Ausziehen mit Aether beendet und es erfolgt die zweite Wiederholung in ganz gleicher Weise.

Die oben beschriebene Handhabung des Apparates mag zunächst umständlich und zeitraubend erscheinen, sie zeigt sich jedoch nach nur zwei- bis dreimaligem Gebrauche so einfach, dass man mit einem Apparate in kaum einer halben Stunde die Entfernung des Eisens bei Analysen technisch verwertheter Eisenarten durch zweimaliges Ausziehen mit Aether bequem bewirken kann. Bei gleichzeitigem Arbeiten mit mehreren Apparaten lassen sich verschiedene Eisentrennungen in entsprechend kürzerer Durchschnittszeit ausführen.

Für die Trennung des Eisens in Mangan und Nickel haltenden Proben hat sich folgendes Verfahren praktisch bewährt:

5 g der Probe werden in einer Porzellan- oder besser noch Platinschale bei aufgedecktem Uhrglase in etwa 40 ccm Chlorwasserstoffsäure

vom specif. Gewicht 1,124 (bei 19° C.) unter mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung wird behufs Abscheidung der Kieselsäure abgedampft und der Rückstand auf einem Luftbade längere Zeit bei 120 bis 130° C. erhitzt. Nach dem Erkalten werden 20 ccm concentrirte Chlorwasserstoffsäure wieder hinzugefügt, der Inhalt der Schale kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Verdünnen mit dem zwei- bis dreifachen Volumen heissen Wassers filtrirt.

Enthält die Probe keinen graphitischen Kohlenstoff, so kann man, bei Verzichtleistung auf die Bestimmung des Siliciums, die Entfernung der Kieselsäure einfacher und schneller dadurch bewirken, dass man zur chlorwasserstoffsauren Lösung vor dem Abdampfen wenige Tropfen concentrirter Flusssäure fügt — es genügen in den meisten Fällen fünf Tropfen —, welche schon nach wenigen Minuten die Kieselsäure auflöst. Die Benutzung von Porzellanschalen beim Auflösen der Proben verbietet in diesem Falle die Anwendung von wenig Flusssäure durchaus nicht, da die Schalen von der geringen Menge Flusssäure nicht merklich angegriffen werden. Nach genügendem Auswaschen der auf dem Filter zurückgebliebenen Kieselsäure mit heissem Wasser wird das Filtrat in einer Porzellanschale durch Abdampfen auf dem Wasserbade bis zum Entweichen reichlicher Salzsäuredämpfe eingeengt, mit 10 ccm starker Salzsäure versetzt und bei Siedetemperatur durch Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht oxydirt. Zur Oxydation genügen stets 2 bis 2,5 ccm dieser Säure. Dieselbe muss tropfenweise hinzugefügt werden, weil sonst gegen Ende der Oxydation hin leicht ein Ueberschäumen stattfinden kann. Die Vollständigkeit der Oxydation kennzeichnet sich durch den plötzlichen Farbenübergang von braunschwarz in gelbroth. Die Lösung muss während des Hinzufügens der Salpetersäure bedeckt gehalten bleiben. Schliesslich wird die nunmehr Eisenchlorid enthaltende Lösung auf dem Wasserbade möglichst weit, jedenfalls bis zur Syrupsdicke abgedampft.

Die so vorbereitete Lösung, welche ein Volumen von etwa 10 ccm einnimmt und 20 g wiegt, wird in den Extractionsapparat gebracht und bis auf 55, höchstens 60 ccm mit Chlorwasserstoffsäure von 1,124 specif. Gewicht aufgefüllt.

Diese Menge enthält so viel Chlorwasserstoff, dass nach dem nun erfolgenden Ausziehen des Eisenchlorids mit Aether eine Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,100 bis 1,104 (bei 19° C.) in der zurückbleibenden ätherhaltigen Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist.

Die Entfernung des Eisenchlorids erfolgt in der oben angegebenen Weise. Es genügt für gewöhnliche Stahl- und Schmiedeisenproben ein zweimaliges Ausziehen mit je 100 ccm Aether. Die schnelle und vollständige Scheidung der beiden Schichten erfolgt nur dann, wenn die Flüssigkeiten vollkommen klar und frei von aufgeschwemmten Stoffen, wie z. B. Kieselsäure, Kohle und Filterfasern sind; daher ist besonderes Gewicht darauf zu legen, dass die Kieselsäure vollständig entfernt wird und dass die vorbereitete Lösung vollkommen klar ist.

Ist verhältnissmässig viel Kupfer oder Kobalt in der Probe, so ist es nothwendig, sowohl die erste wie die zweite Aetherlösung mit je 10 ccm Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,100 bis 1,104 (bei 19° C.) nachzuschütteln und diese Säure der im anderen Extractionsgefässe des Apparates befindlichen Lösung hinzuzufügen, da ein kleiner Theil des Kupferchlorids und Kobaltchlorürs von der ätherischen Eisenchloridlösung aufgenommen wird und dieser nur durch nochmaliges Nachschütteln mit der angegebenen Chlorwasserstoffsäure dem Aether wieder entzogen werden kann.

Die von Eisenchlorid befreite chlorwasserstoffsaure Lösung, welche durch zweimaliges Nachspülen am zweckmässigsten mittelst Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,124 (bei 19° C.) aus dem Apparat entfernt worden war, wird in einer Porzellanschale zunächst auf mässig erwärmtem Wasserbade erhitzt, um den Aether zu verjagen und dann bei Siedetemperatur des Wassers fast zur Trockne gebracht. Die Trennung der von Eisen befreiten Chloride erfolgt nach den analytischen Methoden, welche weiter unten angegeben werden.

Die Entfernung und Wiedergewinnung des Aethers aus der Eisenchloridlösung geschieht, nach Zusatz von 25 bis 30 ccm Wasser, am einfachsten und sichersten durch Destillation auf dem Wasserbade. In der verbleibenden, meist ganz reinen Eisenlösung ist der Eisengehalt, wenn dies gewünscht wird, leicht zu ermitteln. Der abdestillirte Aether wird nach nochmaliger Destillation über gebranntem Kalk für weitere Auszüge genügend gereinigt.

Ist viel Mangan, Nickel, Aluminium oder Chrom in dem zu untersuchenden Eisen, wie bei Ferromangan, Ferronickel, Ferroaluminium und Ferrochrom, so geschieht die Trennung des Eisens zweckmässig in folgender Weise:

Die zum Ausziehen mit Aether, wie oben angegeben, vorbereiteten Lösungen von 1 bis 2 g der Legirungen werden mit möglichst wenig Wasser, höchstens 10 bis 12 ccm, in das eine der Extractionsgefässe gespült. Nach Zusatz von 100 ccm Aether und Absperrung des Hahnes werden beide Flüssigkeiten zunächst einmal kräftig durchgeschüttelt. Nach diesem Schütteln befindet sich noch ein grosser Theil des Eisenchlorids in der wässerigen Lösung. Nun wird durch den Verbindungshahn *C* nach und nach unter jedesmaligem tüchtigen Durchschütteln so lange Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,185 (bei 19° C.) aus dem anderen Extractionsgefässe in die Lösung eingedrückt, als noch eine Aenderung der Farbe der wässerigen Lösung wahrzunehmen ist. Letzteres ist um so besser zu erkennen, je kleiner das Volumen der wässerigen Lösung und je farbloser die zurückbleibende extrahirte Flüssigkeit ist. Bei Ferroaluminium und Ferromanganlösungen ist das Eisenchlorid genügend entfernt, d. h. so weit eine Entfernung desselben bei erstmaligem Ausziehen mit Aether überhaupt möglich ist, wenn die Farbe der zu extrahirenden Lösung von rothgelb in hellcitronengelb überge-

gangen ist. Der annähernd richtige Chlorwasserstoffsäurezusatz ist nach einiger Uebung auch bei Ferronickel und Ferrochromlösungen unschwer zu treffen. Ein Ueberschuss an starker Chlorwasserstoffsäure ist auch hier zu vermeiden. Nach Entfernung der nicht gebrauchten starken Chlorwasserstoffsäure durch das Auslassrohr des Hahnes *C* und nach genügender Scheidung der Schichten wird die chlorwasserstoffsaure Lösung in den anderen Raum des Apparates übergeführt. Die ätherische Eisenchloridverbindung wird einmal, wie bei der vollständigen Entfernung des Kupfers und Kobalts, mit 10 ccm Chlorwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,100 bis 1,104 (bei 19° C.) nachgeschüttelt. Dieses Nachschütteln hat lediglich den Zweck, die an den Wandungen des Gefässes noch etwa haftende concentrirtere Salzlösung möglichst zu entfernen und sie der Hauptmenge im benachbarten Gefässe zuzuführen. In gleicher Weise wird auch nach dem Ausschütteln der Lösung mit der zweiten Abtheilung Aether das Gefäss mit dem nur noch wenig Eisenchlorid enthaltenden Aether mit 10 ccm dieser verdünnten Chlorwasserstoffsäure nachgeschüttelt.

Die nach dem zweiten Ausziehen mit Aether noch nachweisbaren Eisenmengen sind bei richtiger Ausführung der Methode so gering, dass sie unberücksichtigt bleiben können. Die Bestimmung oder vollständige Entfernung der letzteren kann erforderlichenfalls nach dem Eindampfen der Lösung leicht ausgeführt werden.

In gleicher Weise kann auch in allen anderen eisenhaltigen Substanzen, deren Eisengehalt völlig unbekannt ist, z. B. in Eisenerzen, die Trennung des Eisens erfolgen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass nach des Erfinders Angabe die nach dieser Methode vom Eisen getrennten Elemente bei Parallelbestimmungen stets übereinstimmende Zahlen ergeben haben, welche niemals niedriger gefunden wurden, als die nach den meist viel umständlicheren bisher bekannten zuverlässigen Trennungsmethoden ermittelten.

i) Restmethode.

Um vorläufige Bestimmungen zu machen, nach deren Ausfall man dann die Verhältnisse der eigentlichen Probe wählt, berechnet man den Mangangehalt aus der Differenz. Diese Methode ist nur für Spiegeleisen und Ferromangan zu brauchen.

Man löst 0,5 bis 1 g Eisen bei Luftabschluss in verdünnter Schwefelsäure, bestimmt mit Kaliumpermanganatlösung (siehe weiter unten) den Eisengehalt und addirt dazu für Kohlenstoff und andere Stoffe [1]):

---

[1]) Post, Analyse I, S. 465.

bei 20 Proc. Eisen	. . . . .	7,5 Proc.,
„ 45 „ „	. . . . . .	6,5 „
„ 65 „ „	. . . . . .	6,0 „
mehr als 65 „ „	. . . . . .	5,5 „

Der Rest wird als Mangan angesehen.

Vergleich der Manganproben.

Von den angeführten Methoden ist für genaue Bestimmung des Mangans der Schwefelmanganprobe (S. 667) der Vorzug zu geben, wenn Zeit genug zu Gebote steht; für schnelle Proben stehen mit ziemlich gleichem Erfolge an Zeit und Genauigkeit die Dioxydprobe (S. 672) und die Chloratprobe (S. 674) obenan; wenngleich der ersteren der Vorzug gebührt. Ueber ihre Mängel ist bei den Proben selbst das Erforderliche angegeben. Die Volhard'sche (Dioxyd-) Methode erfreut sich in den Hüttenlaboratorien der häufigsten Verwendung. Ueber alle Methoden aber hat jetzt die Rothesche (Seite 680) wegen der Leichtigkeit und Schnelligkeit der Eisenabscheidung den Sieg errungen.

Vergleiche der maassanalytischen und colorimetrischen Proben.

Soll Mangan in Uebermangansäure übergeführt und colorimetrisch gemessen werden, so gehört dazu ein geübtes Auge. Die Ueberführung in Uebermangansäure hängt so sehr von den Umständen ab, dass man gut thut, wenn man zu einer derartigen Probe greifen will, stets peinlich genau dieselben Verhältnisse anzuwenden.

Die colorimetrischen Methoden (S. 679), obwohl im allgemeinen ungenauer als die maassanalytischen, sind trotzdem bei kleinem Mangangehalte für die Praxis oft ausreichend und dabei am kürzesten. Ueber 1,5 Proc. Mangan hinaus sollte man sie indessen nicht mehr benutzen.

Würde das Mangan in Manganoxyd (Mn_2O_3) übergeführt und der Ueberschuss des Lösungsmittels titrirt, so könnte dies durch Natriumoxalat und Salzsäure geschehen und aus der entwickelten Kohlensäure der Mangangehalt bestimmt, oder das Oxyd durch Ferroammoniumsulfat reducirt und der Ueberschuss durch Kaliumpermanganat zurücktitrirt werden, aber beides geschieht nicht nach so sicheren Verhältnissen, um darauf eine genaue Methode gründen zu können.

Wird Mangan in Mangandioxyd übergeführt, so geschieht dies in neutralen oder schwach sauren Lösungen durch Kaliumpermanganat ($3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$). Die Reaction erfolgt vollständig nur, wenn Salze stark basischer Oxyde (von Zink, Calcium, Barium) zugegen sind. Hierauf beruht die Volhardsche Dioxydprobe (S. 672). Es kann aber auch (nach Kessler, S. 677) das Mangan in einer Chlorürlösung mit Natriumacetat, Bromwasser und Zinkchlorid in Mangandioxyd verwandelt, dasselbe in Antimonchlorür und Salzsäure gelöst und der Ueberschuss des Chlorürs mit Permanganatlösung titrirt werden, oder (nach Pattinson, Seite 676) die Chlorürlösung mit Chlorkalk versetzt, das Mangandioxyd in Eisensulfat und Schwefelsäure gelöst und der Ueberschuss an Eisensulfat titrirt werden, endlich das Mangandioxyd in Oxalsäure oder saurer Eisensulfatlösung gelöst und der Ueberschuss durch Permanganat titrirt werden (nach Hampe, S. 674).

Aus dem Grunde indessen, dass bei der Kesslerschen (S. 677) und, wenn auch in minderem Grade, bei der Pattinsonschen Methode (S. 676) die Ueberführung in Mangandioxyd nicht vollständig ist und beide Proben viel Zeit erfordern, sind sie weniger empfehlenswerth als die Hampesche Methode (S. 674).

IV. Bestimmung des Schwefels.

Schwefel ist, wenn auch oft in nur sehr geringen Mengen, in jedem Eisen vorhanden. Eine qualitative Probe ist daher entbehrlich.

Für die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Schwefels eignet sich weder Lösung des Eisens in Königswasser oder Brom, noch die Bildung von Eisenchlorid durch den Chlorgasstrom, Oxydation des Schwefels und Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbarium, weil beim Ausfällen der Schwefelsäure aus den Eisenchlorid oder Eisenbromid enthaltenden Lösungen einerseits nicht alles Bariumsulfat abgeschieden wird und andererseits das gefällte eisenhaltig bleibt.

Man muss daher entweder zu der Methode greifen, das Eisen zu lösen und den Schwefel im ungelösten Rückstande anzusammeln, ihn dann zu oxydiren und als Schwefelsäure zu bestimmen, oder man muss ihn in Schwefelwasserstoff überführen.

Will man die Lösungsmethode indessen trotz ihrer Mängel anwenden, so ist

A. Die Lösungsprobe (nach Platz[1])

am besten folgendermaassen auszuführen: 5 g Roheisen werden in Salpetersäure von 1,185 specif. Gewicht gelöst und mit Salzsäure zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht und so weit eingedampft, dass beim ruhigen Stehen keine sichtbaren Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Das Volumen der Lösung betrage dann 10 bis 12 ccm. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, giebt zum kalten Filtrat Bariumchloridlösung und lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Danach wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filter sammt Niederschlag noch feucht in einem Porzellantiegel getrocknet, erhitzt und verascht. Dann bringt man den Tiegelinhalt in ein Becherglas, übergiesst mit Salzsäure und erwärmt. Nach Lösung des dem Bariumsulfat beigemengten Eisenoxyds dampft

---

[1]) Stahl und Eisen 1887, Nr. 4. S. 256.

man zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure ab, verdünnt mit Wasser, giesst noch einige Tropfen Bariumchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Bariumsulfat, welches ganz weiss sein soll, lässt sich jetzt leicht filtriren. Zur Beförderung des Absetzens des Bariumsulfats wird (nach Ziegler) Silbernitrat zugesetzt, wonach der Chlorsilberniederschlag die Fällung beschleunigt. Das Chlorsilber wird wieder mit Ammoniak ausgezogen. Die Beförderung des Absetzens durch Zusatz von Natriumsulfat (nach Reinhardt) giebt leicht nicht unerhebliche Fehler.

In dem gewogenen Bariumsulfat sind Gewicht × 0,1373 Gewthle. Schwefel enthalten.

Anwendbarkeit der Probe. Soll die Probe auch nur annähernd genau werden, so erfordert sie, namentlich bei sehr geringen Mengen Schwefel, eine sehr lange Zeit.

B. Abscheidung des Schwefels im Rückstande als Schwefelkupfer (Gintl- und Meinekesche Methode [1]).

5 bis 10 g mässig zerkleintes Eisen werden mit der 20fachen Menge einer vom Säureüberschuss annähernd befreiten Auflösung von Eisenchlorid von mässiger Concentration bei geeigneter Stellung des geräumigen Kolbens 8 bis 10 Stunden hindurch unter Erwärmung auf 25 bis 30° C. behandelt.

Ist das Eisen zum grössten Theil gelöst, so wird verdünnt und filtrirt. Der Rückstand enthält neben geringen Mengen Eisen Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium, Schwefel und Phosphor in der vollen Menge. Man wäscht ihn rasch aus, trocknet ihn und bringt ihn auf eine in einem Porzellantiegel enthaltene Schicht eines Gemenges von 3 Thln. Kaliumnitrat und 1 Thl. Aetzkali oder Kaliumcarbonat (Richter), bedeckt ihn mit dem gleichen Gemenge, erhitzt den Tiegel allmählich zur vollständigen Schmelzung des Inhaltes, lässt erkalten, in Wasser aufweichen, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

Wenn sich im Eisen Kupfer fand, so würde sich ein Theil des Schwefels der Bestimmung entziehen.

Für diesen Fall lässt sich die Eisenchloridlösung (nach Meineke) durch eine saure Lösung von Kupferchlorid ersetzen. Das ausgeschiedene Kupfer wird unter Zusatz von Chlornatrium in Kupferchlorid gelöst. Beim Filtriren wäscht man zuerst mit heisser Chlornatriumlösung aus, dann mit Wasser. Der Rückstand wird wie vorher weiter behandelt.

Noch besser ist für die Behandlung des kupferhaltigen Eisens die Benutzung von Ammoniumkupferchlorid oder Natriumkupferchlorid, Filtriren durch ein Asbestfilter, Auswaschen mit stark verdünnter Lösung

[1]) Fresenius II, S. 430.

des Kupfersalzes, Lösung des Rückstandes auf dem Filter mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder verdünntem Königswasser und Ausfällen der Schwefelsäure durch Chlorbarium.

Anwendbarkeit der Probe. Diese Methoden geben (die letzteren auch bei kupferhaltigem Eisen) nur dann genaue Zahlen, wenn das Eisen keinen hohen Mangangehalt besitzt.

C. Schwefelwasserstoffproben.

Diese Proben beruhen auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff, Absorption und Oxydation desselben oder Einwirkung auf Metalle oder Metallsalze.

Bei allen kommt es darauf an, sämmtlichen Schwefel in Schwefelwasserstoff umzuwandeln. Dass dies nicht ohne weiteres beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure geschieht, macht die sich darauf gründenden Methoden ungenau, wie zuerst Dr. G. Möller [1]) nachgewiesen hat. Man kann indessen trotzdem auch solche Methoden als Vorproben oder, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, dass ein vorgeschriebener Gehalt an Schwefel nicht überschritten wird, sehr wohl benutzen.

1. Färbungsproben.

a) Silberplättchenprobe (Eggertzsche Methode).

Man bringt 0,1 g des gut zerkleinerten Eisens in ein in der in Fig. 289 abgebildeten Glasflasche von 150 mm Höhe und 30 mm Weite enthaltenes Gemisch von 1,5 ccm einer verdünnten Schwefelsäure, welches aus 27 ccm englischer Schwefelsäure und 100 ccm Wasser hergestellt war. Sodann hängt man ohne Zögern ein an einem Platindraht befestigtes Silberplättchen von 30 mm Länge, 18 mm Breite und 9 mm Dicke in das Fläschchen, indem man es entweder (wie in der Zeichnung) zwischen Stöpsel und Flaschenhals einklemmt, oder aber besser an eine am unteren Theile des Stopfens angeschmolzene Platindrahtöse anhängt. Das Blech muss genau radial schweben, darf keinesfalls an der Wandung anliegen und soll sich mit der Oberkante 8 bis 10 mm unterhalb des Glasstopfens befinden.

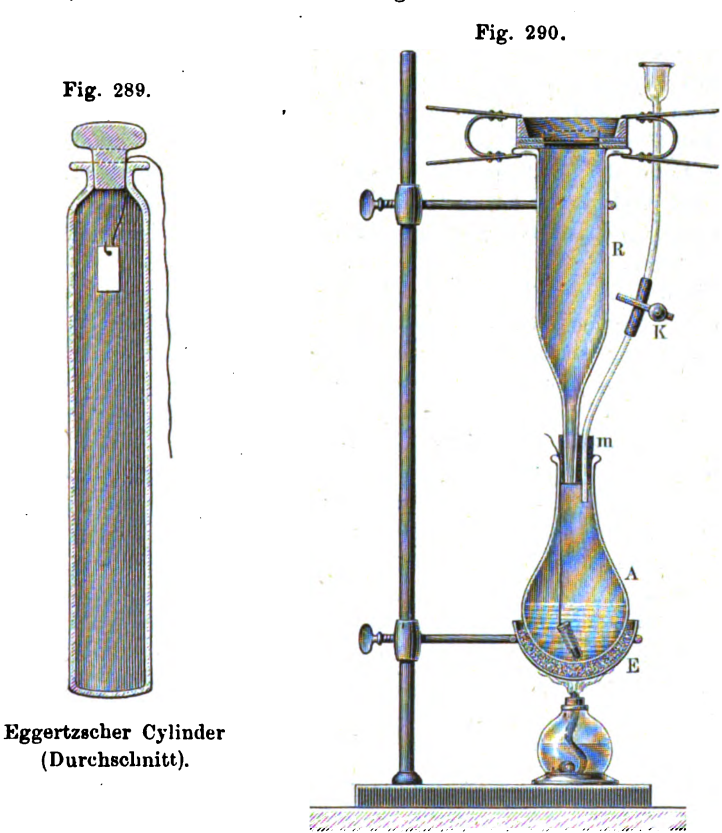
Nun wird umgeschüttelt, ohne dass ein Spritzen der Flüssigkeit herbeigeführt werden darf, und dann 15 Minuten lang in gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen.

Das Silberplättchen war vor dem Einhängen sorgfältig gescheuert, indem man es mit einem Zängchen auf einem Streichriemen zuerst mit

[1]) Inaugural-Dissertation und Stahl und Eisen 1886, II, S. 581.

feinem Seesande, dann mit Schmirgel geputzt und es so von Oxydhäutchen oder Fetttheilchen gereinigt hatte. Je nach dem Schwefelgehalte läuft das Plättchen an. Wird es messinggelb von der Farbe eines zum Vergleich vorräthig gehaltenen Tombakplättchens aus einer Legirung von 60 Gew.-Thln. Kupfer und 40 Gew.-Thln. Zinn, so ist der Schwefelgehalt des Eisens 0,02 Proc., ist es weniger gefärbt, zwischen 0 und 0,02 Proc., wird es tombakbraun und gleicht einem in Schwefelwasser-

Fig. 289. Fig. 290.



Eggertzscher Cylinder (Durchschnitt).

Wiborghsches Lösungsglas (Durchschnitt).

stoff so braun als möglich gewordenen Silberbleche, so entspricht er 0,04 Proc. Blaue Farbe, gleich einer angelassenen Uhrfeder, deutet auf 0,2 Proc. Schwefel.

Wendet man statt reinen Silbers eine Legirung von 75 Gew.-Thln. Silber und 25 Gew.-Thln. Kupfer an (**Ledebur**), so entspricht eine lichtgelbe Färbung 0,01, eine messinggelbe 0,02, eine goldgelbe 0,03, eine tombakbraune 0,04, eine solche mit einem schwachen Stich ins Blaue 0,05 Proc. Schwefel. Darüber hinaus würde die an sich nicht genaue

Probe ganz unzuverlässig, und wenn man stärkere Färbungen erhält, ist es daher besser, weniger Probematerial zu nehmen.

Jedenfalls ist schon (nach Möller[1]) bei 0,06 Proc. Schwefel ein Fehler von 0,03 Proc. leicht möglich.

b) Cadmiumprobe (Wiborghsche Methode).

Wiborgh[2]) benutzt ebenfalls eine Färbungsmethode, nimmt aber ein geeignetes Cadmiumsalz (Cadmiumacetat) zur Grundlage.

Der Apparat hat die Einrichtung der Fig. 290[3]) (a. v. S.). Auf dem Sandbade *E* steht ein Kolben, dessen Stopfen das Einflussrohr *m* und das rohrförmig ausgezogene Ende des Glascylinders *R* aufnimmt. Das obere Ende des letzteren hat einen platt geschliffenen Rand, über den eine mit Cadmiumacetat getränkte Zeugscheibe aus Baumwollengewebe (Shirting) gezogen und glatt festgeklemmt wird. *K* ist ein Schraubenquetschhahn.

Man füllt den Kolben *A* bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser, setzt den Stopfen auf, kocht schwach zur Austreibung der Luft, bringt das in einem Gläschen enthaltene Probepulver (0,4 g) vermittelst eines schleifenförmig gebogenen Halters aus Platindraht ins Wasser, kocht abermals zehn Minuten, bis das aufgespannte Zeug gleichmässig feucht ist, lässt langsam durch Oeffnen des Quetschhahnes 10 bis 15 ccm auf das Vierfache verdünnte Schwefelsäure ein. Ist das Eisen gelöst, so kocht man zehn Minuten schwach, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und findet dann das Zeug durch Bildung von Cadmiumsulfid gelb gefärbt.

Man hat nun Proben vorräthig, mit denen man die gelbe Farbe vergleicht.

Die auf dem nebenstehenden Blatte (Tafel A) in den natürlichen Tönen abgebildeten Farben geben den Gehalt nach der Menge der eingewogenen Probe an. Die Tabelle erspart besondere Rechnungen.

Tabelle der Schwefelgehalte für die beigegebene Farbentafel.

Farbennummer 1.		Farbennummer 2.	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,0025 Proc.	0,8 g	0,005 Proc.
0,4 „	0,005 „	0,4 „	0,010 „
0,2 „	0,010 „	0,2 „	0,020 „
0,1 „	0,020 „	0,1 „	0,040 „
0,08 „	0,025 „	0,08 „	0,05 „
0,04 „	0,050 „	0,04 „	0,10 „
0,02 „	0,100 „	0,02 „	0,20 „

[1]) Stahl und Eisen 1886, Nr. 9. — [2]) Ebend. Nr. 4. — [3]) Kerl, Fortschritte, S. 71 und Eisen und Stahl 1886, Nr. 14.

Farbentafel zur Bestimmung des Schwefelgehaltes durch die Cadmiumprobe.

Bei Einwage von 0,2 Gramm Eisen entspricht:

Farbenton	Nr.	1	=	0,01	Procent	Schwefel,
"	"	2	=	0,02	"	"
"	"	3	=	0,04	"	"
"	"	4	=	0,06	"	"
"	"	5	=	0,10	"	"
"	"	6	=	0,14	"	"

unter der Voraussetzung, dass die Zeugscheiben nur kurze Zeit übertrocknet sind.

Trocknet man die Zeugscheiben dagegen vollkommen, so entspricht

Farbenton	Nr.	1	=	0,02	Procent	Schwefel,
"	"	2	=	0,04	"	"
"	"	3	=	0,06	"	"
"	"	4	=	0,10	"	"
"	"	5	=	0,14	"	"
"	"	6	=	0,20	"	"

№ 1.

№ 2.

№ 3.

№ 4.

№ 5.

№ 6.

Farbennummer 3.		Farbennummer 5.	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,01 Proc.	0,8 g	0,025 Proc.
0,4 „	0,02 „	0,4 „	0,050 „
0,2 „	0,04 „	0,2 „	0,100 „
0,1 „	0,08 „	0,1 „	0,200 „
0,08 „	0,10 „	0,08 „	0,250 „
0,04 „	0,20 „	0,04 „	0,500 „
0,02 „	0,40 „	0,02 „	1,000 „

Farbennummer 4.		Farbennummer 6.	
Eingewogen	Schwefelgehalt	Eingewogen	Schwefelgehalt
0,8 g	0,015 Proc.	0,8 g	0,035 Proc.
0,4 „	0,030 „	0,4 „	0,070 „
0,2 „	0,060 „	0,2 „	0,140 „
0,1 „	0,120 „	0,1 „	0,280 „
0,08 „	0,150 „	0,08 „	0,350 „
0,04 „	0,300 „	0,04 „	0,700 „
0,02 „	0,600 „	0,02 „	1,400 „

Die Zeugscheiben, welche etwa 8 cm Durchmesser haben, werden durch Einlegen in eine Lösung von 5 g Cadmiumacetat in 100 ccm Wasser getränkt und auf einem Leinentuche getrocknet.

Obwohl die Probe an ähnlicher Ungenauigkeit wie die Eggertz'sche leidet, weil nicht aller Schwefel in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird, ist sie doch viel genauer erstens in bezug auf den Vergleich der Färbung und zweitens, weil die Lösung unter Erhitzung geschieht.

Man kann sie dadurch erheblich zuverlässiger gestalten, dass man unter genau gleichen Verhältnissen ein Eisen von ähnlicher Zusammensetzung und genau bekanntem Schwefelgehalte ebenso wie die Probe behandelt.

2. Schwefelsäuremethoden.

Die folgenden Proben gründen sich auf Oxydation des ebenfalls zuerst entwickelten Schwefelwasserstoffs (H_2S) zu Schwefelsäure.

Unter ihnen ist die beste und genaueste Probe die

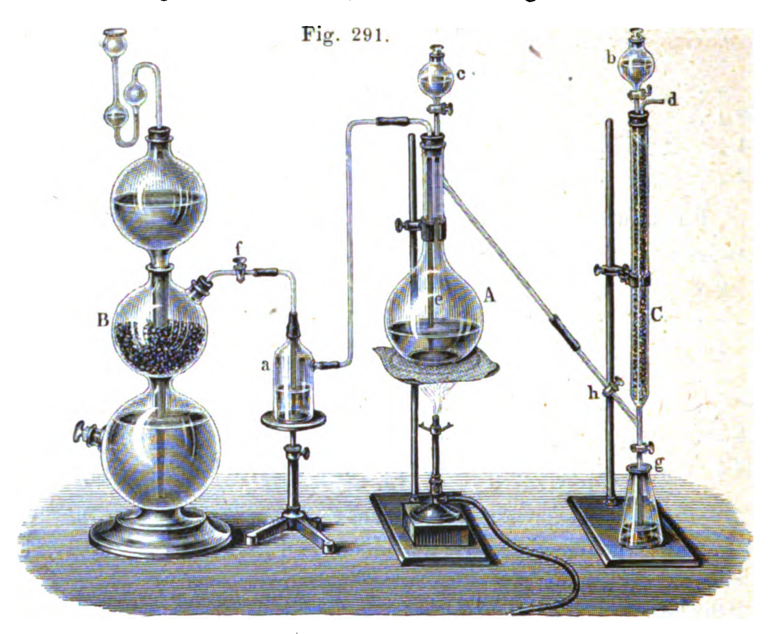
a) Bromprobe (Johnstons Methode[1]).

10 bis 15 g Eisen werden in einen $^3/_4$ Liter fassenden Kolben *A* (Fig. 291 a. f. S.) gebracht. Derselbe steht mit dem Kohlensäureentwickelungsapparat *B* in Verbindung. Die Kohlensäure wird in *a* mit Queck-

[1] Post, Chem. techn. Analyse I, S. 470.

silberchloridlösung gewaschen, um allen Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die aus der Probe entweichenden Schwefelwasserstoffgase gehen durch das 600 mm lange, 20 mm weite, unten verzweigte und mit zwei Glas-

Fig. 291.



Johnstonscher Schwefelbestimmungsapparat.

hähnen versehene Rohr *C*. Der Hahn *h* ist etwas über der durch die Verengungsstelle an *C* gehenden Horizontalebene anzulegen und hat doppelte Durchbohrung, wie Fig. 292 zeigt, so dass die aus dem Kolben *A* kommenden Dämpfe sowohl in *C* eindringen, als in die Luft entweichen können, letzteres, um sie mit Bleizuckerpapier auf ihren Gehalt an Schwefelwasserstoff zu prüfen.

Fig. 292.



Hahn.

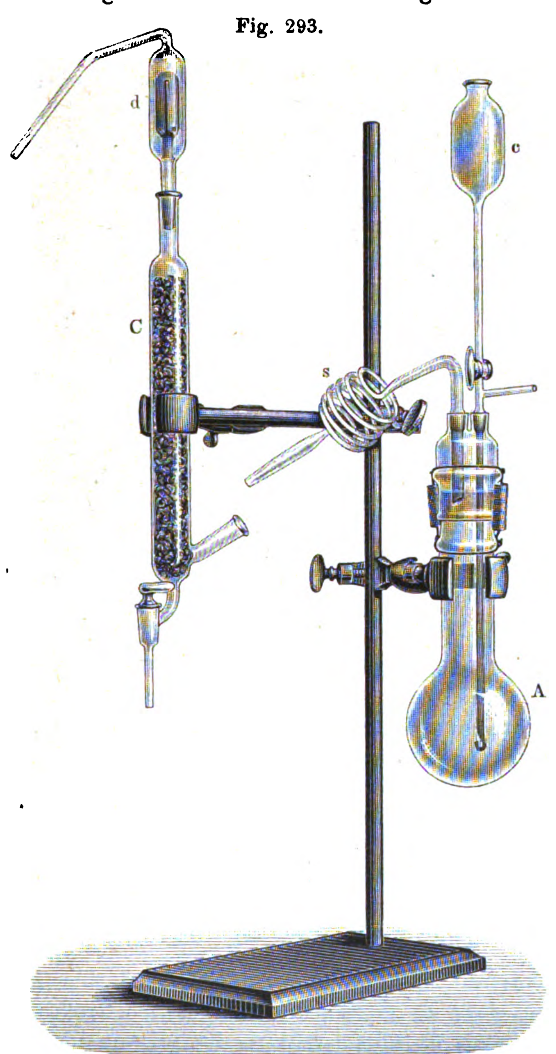
Bei häufiger Ausführung derartiger Schwefelbestimmungen kann von dieser Prüfung übrigens ganz abgesehen und dementsprechend der Apparat vereinfacht werden, da die Erfahrung bald lehrt, wann die Austreibung des Gases aus dem Lösungskolben vollendet ist.

Das Rohr *C* ist mit Glasperlen gefüllt, in *b* befindet sich eine Lösung von Brom in Salzsäure. Das Ableitungsrohr *d* für die entweichenden Gase und Dämpfe leitet man in ein Gläschen mit Kalilauge.

Ist das Eisen in den Kolben *A* gefüllt, so bringt man etwas ausgekochtes Wasser darauf, prüft den Apparat auf seine Dichtigkeit, füllt ihn ganz mit Kohlensäure, mässigt dann den Kohlensäurestrom und tröpfelt dabei aus dem Behälter *b* so viel Bromlösung in das Rohr *C*,

dass die Glasperlen ganz davon benetzt sind, füllt Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht in den Behälter *c* und lässt etwa 25 ccm davon in den Kolben *A* einlaufen. Der im Eisen enthaltene Schwefel wird als Schwefelwasserstoff verflüchtigt und durch die Bromlösung in Schwefelsäure und

Fig. 293.



Bromapparat.

Wasser oxydirt. Die Zufügung von Salzsäure wird beim Nachlassen der Gasentwickelung von Zeit zu Zeit wiederholt und dann wird der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt. Für jedes Gramm Eisen werden 10 ccm Salzsäure gebraucht.

Sollte die Bromlösung nicht ausreichen und entfärbt werden, so lässt man aus dem Behälter *b* frische in das Rohr *C* eintreten, nachdem die alte Lösung in den Kolben *g* abgelassen ist. Jedoch ermittelt man nach einiger Erfahrung ganz leicht die nöthige Menge und vermeidet dieses Nachlassen.

Sobald alles Eisen gelöst ist, wird die gesammte im Rohre *C* enthaltene Bromlösung in das darunter stehende Kölbchen abgelassen und der Rest mit Wasser nachgespült, nachdem die Verbindung mit dem Lösegefäss unterbrochen und die Flamme ausgedreht war.

Die Bromlösung wird nun im Wasserbade soweit eingedampft, bis nur die Schwefelsäure zurückbleibt. Dabei bleibt auch etwas Phosphorsäure, Arsensäure und angeblich zuweilen etwas kohlige Substanz zurück, was indessen nur eine Ausnahme sein kann.

Besser und bequemer zur Ausführung dieser Probe ist der in der königl. Bergakademie benutzte Apparat, der in Fig. 293 (a. v. S.) abgebildet ist.

Hier sind alle Gummiverbindungen durch eingeschliffene Glasstopfen ersetzt und die Beweglichkeit des Apparates nach seiner Zusammenfügung ist durch die federnde Glasspirale *s* gesichert. Die übrigen Buchstaben bestimmen die entsprechenden Bestandtheile des Apparates, wie in Fig. 291. Der Kohlensäureentwickelungs- und Waschapparat ist fortgelassen.

d ist hier das zweckmässiger gestaltete Auffangegefäss für die Bromdämpfe, welches mit Alkohol gefüllt ist und welches erst aufgesetzt wird, nachdem vermittelst eines Trichters die Bromlösung (15 ccm) eingefüllt ist.

Fällung der Schwefelsäure. In der heissen Flüssigkeit wird durch Bariumchlorid, nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zur Verhinderung der Ausfällung von Phosphat und Arsenat, die Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag aber, nachdem man sich durch Prüfung der darüber stehenden klaren Flüssigkeit mit Bariumchlorid von der vollständigen Ausfällung überzeugt hat, abfiltrirt, so lange ausgewaschen, bis Silberlösung nicht mehr getrübt wird, getrennt vom Filter im Platintiegel geglüht und nach Zufügung des Rückstandes von dem für sich eingeäscherten Filter gewogen.

In 100 Gew.-Thln. Bariumsulfat sind 13,72 Gew.-Thle. Schwefel.

Brauchbarkeit der Probe. Die Probe ist sehr genau und hat noch das Gute, dass sie gleichzeitig zur genauen Grafitbestimmung benutzt werden kann, da aller Grafit in der Lösung im Kolben zurückbleibt und infolge der Lösung unter Kohlensäurestrom eine Verunreinigung des Grafits durch andere Kohlenstoffarten ausgeschlossen ist, die sich bei Luftzutritt aus Kohlenwasserstoff abscheiden könnten. Endlich eignet sich das Filtrat, da es alles Eisen als Chlorür enthält, gut zur Bestimmung des Kupfergehaltes, den man durch wenige Cubikcentimeter Schwefelwasserstoffwasser fällt.

b) Kaliumpermanganatprobe (nach Drown[1]).

Die Kaliumpermanganatlösung wird hergestellt durch Lösung von 5 g in 1 Liter Wasser.

Die Lösung des Eisens geschieht genau in derselben Weise, wie bei der Probe *a* angegeben war.

Die entwickelten Gase werden durch Absorptionsflaschen geleitet. Man wendet drei Absorptionsflaschen an, leitet die Gase hindurch, verdrängt sie zuletzt durch Kohlensäure, giesst die schwefelsäurehaltigen Lösungen in ein einziges Becherglas, fügt Salzsäure behufs Zersetzung alles Permanganats zu, kocht bis zur Entfärbung, filtrirt, wenn nöthig, und fällt mit Chlorbarium.

Brauchbarkeit der Probe. Die Probe ist weder so genau, noch so kurz wie die vorige.

c) Wasserstoffsuperoxydprobe (nach Craig).

Die Lösung des Eisens geschieht wiederum wie bei Probe *a*.

Als Oxydationsflüssigkeit dient aber eine Lösung von 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) in 16 ccm Ammoniak. Die schwefelsäurehaltige Lösung wird mit Salzsäure gekocht und mit Chlorbarium gefällt.

Brauchbarkeit der Probe. Ein Gehalt an Schwefelsäure in allem käuflichen Wasserstoffsuperoxyd macht die Probe wenig empfehlenswerth.

3. Schwefelmetallproben.

Bei diesen Methoden wird zwar gleichfalls Schwefelwasserstoff erzeugt, dieser aber nicht unmittelbar zu Schwefelsäure oxydirt, sondern zuvörderst zur Bildung von Schwefelmetallen verwendet.

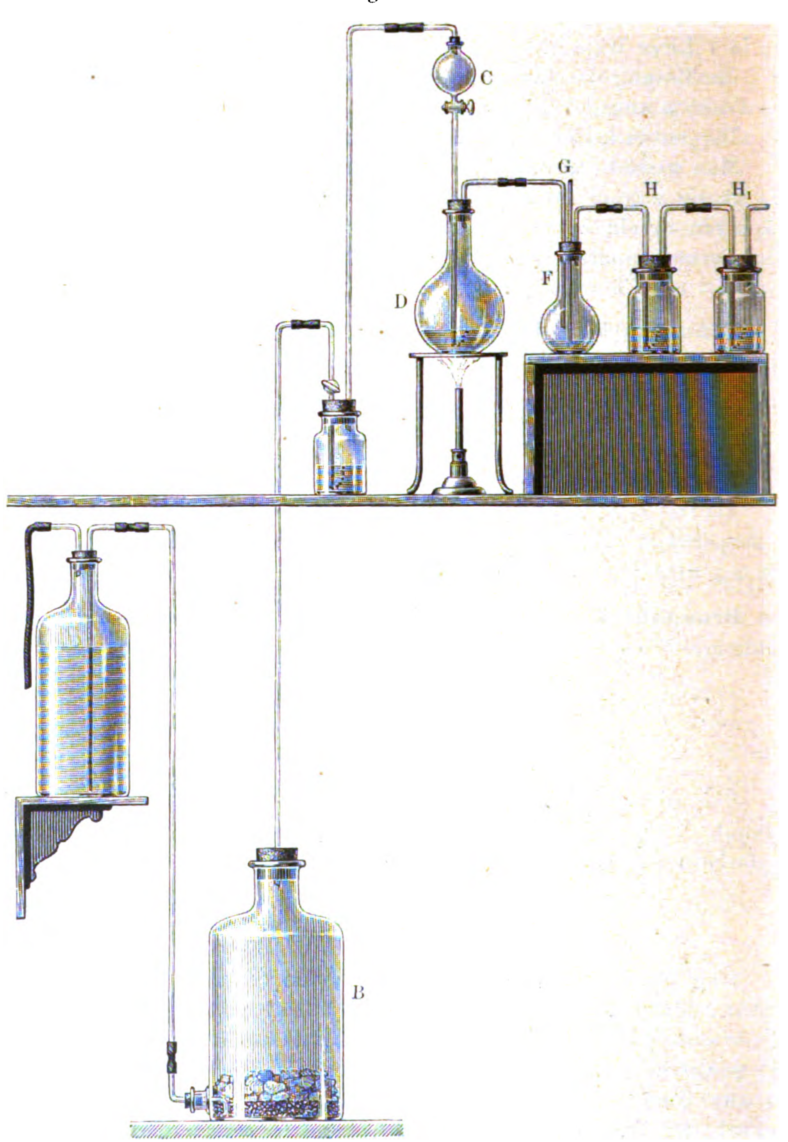
a. Bleinitratprobe.

10 g Bohrspäne werden in eine Flasche (*D*, Fig. 294 a. f. S.) eingefüllt. Mit derselben steht ein Wasserstoffapparat (*B*) in Verbindung. Der Wasserstoffstrom wird durch eine alkalische Lösung von Bleinitrat (*A*) gewaschen. *F* ist eine Condensationsflasche, deren Einlassrohr fast bis zur Oberfläche des darin enthaltenen Wassers reicht. *G* ist ein Sicherheitsrohr. Die beiden Flaschen *H* und H_1 sind mit je 20 bis 30 ccm wässeriger Lösung von Bleinitrat gefüllt, welche bis zu zwei Drittel des Inhalts der Flaschen mit Wasser verdünnt ist. Zuerst wird durch Wasser-

[1]) Kerl, Probirk., S. 450 und Blair, Chem. Analysis of iron, p. 57.

stoff alle Luft ausgetrieben, dann wird der Behälter *C* mit einer Mischung von 50 ccm concentrirter Salzsäure und 50 ccm Wasser gefüllt und letztere

Fig. 294.



Bleinitratapparat.

tropfenweise in das Lösungsgefäss eingelassen. Hierauf lässt man den Wasserstoffstrom langsam durchfliessen und erhitzt das Lösungsgefäss *D*

einige Minuten vorsichtig bis zum Kochen, löscht die Flamme und sperrt, nachdem der Wasserstoffstrom noch zehn Minuten durchgegangen ist, den Zutrittshahn ab.

Der Inhalt der Flaschen H wird in ein Becherglas gewaschen; ist die zweite Flasche H_1 frei von einem Bleiniederschlage, so bewahrt man sie für die nächste Operation auf.

Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt und feucht in ein Glas gebracht, in welches vorher Pulver von Kaliumchlorat und 5 bis 20 ccm starke Salpetersäure geschüttet waren. Entwickeln sich keine Dämpfe mehr, so wird heisses Wasser (zweifaches Volumen) zugegeben und filtrirt, das Filtrat zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak bis zur anfangenden alkalischen Reaction auf Lackmuspapier erhitzt, mit etwas Salzsäure angesäuert, mit 8 bis 10 ccm Chlorbarium versetzt und dann wird, wie vorher beschrieben, verfahren.

Brauchbarkeit der Probe. Die Probe ist viel zu zeitraubend für Eisenhüttenlaboratorien.

b) Silbernitratprobe (Berzeliussche Methode).

Man löst 1 g Silbernitrat in wenig Wasser, setzt so lange Ammoniak hinzu, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst wird, und benutzt diese Lösung als Absorptionsflüssigkeit. Der mit dem Schwefelwasserstoffgase entstehende Niederschlag wird bei 100° C. getrocknet, in das Lösungsgefäss gebracht und mit 20 bis 30 ccm starker Salpetersäure gelöst; die gebildete Schwefelsäure wird durch Bariumnitrat gefällt.

Brauchbarkeit der Probe. Die Kohlenwasserstoffe, welche sich bei Lösung von kohlenstoffhaltigem Eisen in Säuren entwickeln, fällen auch Silber; man kann daher den Niederschlag nicht als solchen (als Ag_2S) wägen, sondern muss auch hier den Schwefel in Schwefelsäure umwandeln und letztere durch Ausfällung mit Bariumnitrat bestimmen.

Indessen ist diese Fällung unvollkommen und macht die Probe ungenau.

c) Andere Proben.

Schwefelmetallbildung durch Schwefelwasserstoff und directe Wägung empfiehlt sich nicht. Die Probe von Dewery benutzt hierzu eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumsulfat und Wägung des bei 100° C. getrockneten Schwefelcadmiums, welches 22,22 Proc. Schwefel enthält; Perillon verwendet das nach der vorher beschriebenen Methode b) gesammelte Schwefelsilber, welches er durch Erhitzung an der Luft in metallisches Silber umwandelt; aber entweder sind diese und ähnliche Proben zu zeitraubend oder zu ungenau, namentlich für wenig schwefelhaltiges Eisen.

4. Maassanalytische Proben.

Die maassanalytischen Proben gestatten sehr schnelle Arbeit, aber geben weniger genaue Ergebnisse, als die Fällungsmethoden der aus Schwefelwasserstoff gebildeten Schwefelsäure.

Die beste dieser Methoden ist die

a) Jodprobe (Weil- und Elliottsche Methode).

Man benutzt den vorher angegebenen Apparat (Fig. 294), entwickelt aus dem schwefelhaltigen Eisen Schwefelwasserstoff und leitet diesen in die Flaschen (deren der Regel nach zwei hinter einander geschaltet werden). Die erste enthält 50 ccm einer schwefelfreien Lösung von kaustischem Natron von 1,1 specif. Gewicht, die zweite (zur Vorsicht) eine Lösung von Bleinitrat in kaustischem Kali. Den Inhalt beider Flaschen giesst man nach vollendeter Entwickelung alles Schwefelwasserstoffs in ein Becherglas, verdünnt zu 600 ccm, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, fügt einige Tropfen Stärkelösung zu und titrirt mit Jodlösung in Jodkalium.

Die Jodlösung wird durch Lösen von 6,5 g reinem Jod in Wasser mit 9 g Jodkalium und Verdünnen auf 1 Liter hergestellt.

Man braucht ferner eine Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natrium), von dem man 25 g in Wasser löst, 2 g Ammoniumcarbonat zufügt und auf 1 Liter verdünnt. Das Ammoniumcarbonat verzögert die schnelle Zersetzung der Lösung.

Die Stärkelösung bereitet man wie folgt: 1 g reine Weizenstärke wird im Achatmörser mit kaltem Wasser zu einem Brei angerieben, in 100 ccm kochendes Wasser gethan, gut umgerührt und abkühlen gelassen. Die klare Lösung wird abgegossen. Ein Zusatz von 10 bis 15 ccm Glycerin trägt zur Erhaltung der Lösung bei; indessen ist es besser, die Stärke jedesmal frisch zu bereiten.

Man braucht endlich eine Lösung von Kaliumbichromat, von dem man 5 g in Wasser löst und auf 1 Liter verdünnt.

Die Kaliumbichromatlösung stellt man auf Eisen mit Ferroammoniumsulfat, wie dies bei Eisenerzen gelehrt werden wird.

Fügt man Kaliumbichromat zu Jodkalium in Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure, so wird Jod frei:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KJ + 14\,HCl = 8\,KCl + Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O + 6\,J.$$

Man kann deshalb so den absoluten Gehalt an Jod messen, denn 1 Aeq. Kaliumbichromat = 294,4 setzt 6 Aeq. Jod = 761,1 in Freiheit. Die Wirkung von Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natrium) auf Jod ist folgende:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

d. h. 1 Gew.-Thl. Jod entspricht 0,126 Gew.-Thln. Schwefel. Stärke färbt die Lösung so lange, als freies Jod vorhanden ist. Die Reaction von Schwefelwasserstoff ist analog:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S.$$

Man verfährt zur Titerstellung wie folgt: Man löst 1 g reines Jodkalium in 300 ccm Wasser, setzt 5 ccm Chlorwasserstoffsäure hinzu und dann 25 ccm Bichromatlösung, welche also eine bekannte Menge Jod frei macht. Nun tröpfelt man aus einer Bürette Natriumthiosulfatlösung zu, bis die Jodfärbung annähernd verschwindet, setzt dann erst einige Tropfen Stärkelösung zu und fährt fort, bis die blaue Färbung ganz verschwindet. Da der Gehalt an Jod bekannt ist, berechnet man den Titer der Natriumthiosulfatlösung aus dem Verbrauche.

Nun misst man genau 25 ccm Natriumthiosulfatlösung in ein Becherglas, verdünnt auf 300 ccm, setzt einige Tropfen Stärkelösung und aus einer Bürette von der durch Lösung von Jod und Jodkalium in Wasser bereiteten Jodlösung so lange zu, bis die blaue Farbe beständig bleibt.

Da der Titer der Natriumthiosulfatlösung bekannt ist, rechnet man den der Jodlösung aus.

Z. B.[1]) 1 ccm Bichromatlösung entspreche 0,00566 g metallischem Eisen. Da 1 Aeq. $K_2Cr_2O_7 = 294{,}4 : 6$ Aeq. Eisen $= 336$ entspricht, so enthält 1 ccm Bichromatlösung $= \frac{294{,}4 \,.\, 0{,}00566}{336} = 0{,}004959$ g Bichromat und folglich enthalten 25 ccm 0,123 975 g Bichromat. Da 294,4 Theile Bichromat 761,1 Theile Jod frei machen, haben wir $\frac{761{,}1 \,.\, 0{,}129\,975}{294{,}4}$ $= 0{,}3205$ g Jod, welche durch 25 ccm Bichromat frei gemacht werden.

25,3 ccm Natriumthiosulfatlösung seien nöthig, um die Lösung zu entfärben, welche durch Zufügung von 25 ccm Bichromatlösung zu dem Jodkalium erhalten ist; folglich enthält jeder Cubikcentimeter der Natriumthiosulfatlösung genug dieser Substanz, um auf 0,01267 g Jod zu reagiren.

Misst man nun 10 ccm Natriumthiosulfatlösung ab, verdünnt sie zu 300 ccm, fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu, und findet, dass 20,1 ccm der Jodlösung erfordert werden, um dauernd blaue Färbung hervorzurufen, so weiss man, dass 20,1 ccm $= 0{,}1267$ g Jod oder 1 ccm Jodlösung 0,006 303 g Jod entspricht.

Da 2 Aeq. Jod erforderlich sind, um 1 Aeq. Schwefelwasserstoff zu zersetzen, so ist das Verhältniss:

$$2J : S = 253{,}7 : 32 = 0{,}006\,303 : 0{,}000\,795,$$

d. h. 1 ccm Jodlösung entspricht 0,000 795 g Schwefel.

[1]) Vergl. Blair, S. 62.

b) Zinkvitriolprobe (Föhrsche Methode[1]).

Das Eisen wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die entwickelten Gase werden in eine ammoniakalische Zinkvitriollösung geleitet; dieselbe sammt Niederschlag von Schwefelzink wird in einem Becherglase mit Ferrisulfatlösung behandelt:

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + S.$$

Das entstandene Ferrosalz wird mit Kaliumpermanganat titrirt: ($1\,S = 2\,FeO$). Der auf Eisen gestellte Titer des Permanganats ist zur Berechnung des Schwefels mit 0,2857 zu multipliciren. Beim Lösen setzt man schwefelfreies Zink zur reichlichen Wasserstoffentwickelung zu, um die Umsetzung des Schwefelwasserstoffs mit Eisenoxydsalz zu verhindern und die Ausfällung von Kupfer zu verhüten, falls dies gegenwärtig ist.

Die Methode ist nicht genau genug.

Vergleich der Methoden zur Schwefelbestimmung.

Weder die Lösungsmethode (A, S. 690), noch die Abscheidungsmethode (B, S. 691) ist empfehlenswerth. Die Brommethode (S. 695) mit dem Apparate der Berliner Bergakademie (S. 697) ist am zuverlässigsten bei verhältnissmässig kurzer Ausführungszeit. Ist grosse Eile erforderlich, so wende man die Cadmiumsalzfärbemethode (S. 694) an. Unter den maassanalytischen Methoden verdient allein die Jodmethode (S. 702) Beachtung in den Hüttenlaboratorien, indessen wird man der Regel nach mit der Brommethode und zur Aushülfe (für Vorproben) mit der Cadmiummethode (S. 694) auskommen.

Unter den angeführten Methoden empfiehlt sich also am meisten die Brommethode (S. 695 und 697) für genaue, die colorimetrische Schwefelcadmiumprobe (S. 694) für schnelle Bestimmungen.

In allen Fällen, in denen es nur darauf ankommt, zu wissen, dass ein Metall weniger als eine bestimmte, durch Lieferungsbedingungen oder die Fabrikationsmethode vorgezeichnete Schwefelmenge enthält, ist die Cadmiumprobe so zu verwerthen, dass man mindestens auf Einhaltung der dem Maximalgehalte zunächst liegenden blasseren Färbung besteht.

---

[1]) Kerl, Fortschritte, S. 69.

V. Bestimmung des Phosphors.

Phosphor kommt stets in dem technisch gebrauchten Eisen vor, man bestimmt ihn daher sogleich der Menge nach, ohne erst nachzusuchen, ob er überhaupt vorhanden ist. Eine Vorprobe kann man so ausführen, dass man zu einer Reihe von gleichen Lösungen verschiedene gemessene Mengen des Fällungsmittels zusetzt und nach Abscheidung des Niederschlages beobachtet, in welcher Flüssigkeit ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels keine Reaction mehr hervorruft.

Für die Bestimmung des Phosphors im kohlenstoffhaltigen Eisen giebt es zwei sehr genaue gewichtsanalytische Proben, von denen bald die eine, bald die andere, in Deutschland stets die zweite vorgezogen wird; man bezeichnet sie als Acetat- und Molybdatprobe.

A. Gewichtsanalytische Methoden.

1. Acetatprobe (Fresenius-Blairsche Methode).

Man löst 5 g Bohrspäne in 40 ccm Salpetersäure. Bei der Lösung wird das Gefäss, um eine zu stürmische Gasentwickelung zu vermeiden, in kaltes Wasser gestellt und die Säure nur allmählich zugegeben. Erst, wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, erhitzt man auf dem Sandbade bis zur vollständigen Lösung.

Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, bis zur Zersetzung alles Eisennitrats erhitzt und abgekühlt; man fügt 30 ccm Chlorwasserstoffsäure zu, erhitzt allmählich bis zur Lösung des Eisenoxyds, dampft wieder zur Trockne ein, kühlt ab, löst in 30 ccm Chlorwasserstoffsäure, verdünnt und filtrirt, wenn sich Kieselsäure abgeschieden hat und diese bestimmt werden soll. Ist Titan im Eisen, so muss unter allen Umständen filtrirt werden.

Gleichgültig, ob filtrirt ist oder nicht, so wird die Lösung auf 250 ccm verdünnt, fast zum Kochen erhitzt und dann von der Flamme genommen. Nun wird allmählich unter beständigem Umrühren eine

Mischung von 10 ccm einer Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium (Ammoniumbisulfit = NH_4HSO_3, erhalten durch Durchleiten von schwefliger Säure durch starkes Ammoniak) mit 20 ccm Ammoniak bis auf einige (2 bis 3) Cubikcentimeter, welche man zurückbehält, zugesetzt.

Der anfänglich sich bildende Niederschlag löst sich wieder. Sollte dies trotz starken Umrührens nicht der Fall sein, so setzt man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu und, sobald die Lösung wieder klar ist, wieder etwas Ammoniumbisulfit.

Die Schale kommt über die Flamme, und nun setzt man zu der stark nach schwefliger Säure riechenden Lösung tropfenweise Ammoniak, bis sie ganz entfärbt ist und ein sehr leichter grünlicher Niederschlag entsteht und bleibt.

Man fügt den Rest (2 bis 3 ccm) der Ammoniumbisulfitlösung zu; der sich bildende weisse Niederschlag löst sich bald wieder und lässt die Lösung klar und farblos. Sonst muss man abermals ein paar Tropfen Chlorwasserstoffsäure zufügen.

Die Lösung ist nun annähernd neutral, das Eisen als Oxydul, schweflige Säure im Ueberschuss vorhanden. Man säuert jetzt die Lösung mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure an, um jeden Ueberschuss von Ammoniumbisulfit zu zerstören, kocht sie unter Durchleitung eines Kohlensäurestromes, bis jede Spur schwefliger Säure ausgetrieben ist, leitet eine Viertelstunde lang einen Schwefelwasserstoffstrom hindurch (zur Fällung etwa gegenwärtigen Arsens) und lässt an einem warmen Platze bis zum Verschwinden des Geruchs nach Schwefelwasserstoff stehen oder treibt den Rest des Schwefelwasserstoffs wieder durch Kohlensäure aus.

Ein etwa entstehender Niederschlag enthält Schwefelarsen, Schwefelkupfer und Schwefel. Er wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Dem Filtrat setzt man einige Tropfen Bromwasser zu und kühlt ab.

Zur kalten Lösung wird langsam, schliesslich nur tropfenweise Ammoniak bei beständigem Umrühren zugefügt. Der sich anfänglich bildende grüne Niederschlag löst sich wieder, endlich bleibt er, nachdem er röthlich an Farbe geworden ist. Sollte letzteres nicht der Fall sein, so löst man ihn durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure und fügt 1 bis 2 ccm Bromwasserstoff zu, dann wieder Ammoniak.

Der nächste Tropfen Ammoniak färbt den rothen Niederschlag grün. Nun löst man den grünen Niederschlag, der nach dem rothen entstanden ist, in einigen wenigen Tropfen Essigsäure vom specif. Gewicht = 1,04. Ist der noch etwa bleibende Rückstand roth, so setzt man noch 1 ccm Essigsäure hinzu, verdünnt die Lösung mit kochendem Wasser auf etwa 750 ccm, erhitzt zum Kochen, kocht etwa eine Minute, mässigt die Flamme, filtrirt so schnell als möglich und wäscht mit heissem Wasser aus. Die Lösung muss, obwohl sie sich bald wolkig trübt, klar durchfliessen.

Ist der Niederschlag abgetropft, so bringt man 15 ccm Chlorwasserstoffsäure in das Becherglas, in welchem die Fällung ausgeführt war, wärmt es an, wobei an den Wandungen hängendes Oxyd gelöst und abgespült wird, fügt 10 ccm Bromwasser zu, giesst alles auf das den Niederschlag enthaltende Filter und wäscht mit heissem Wasser nach.

Man verdampft nun die filtrirte Lösung in einem kleinen Becherglase fast zur Trockne, um den Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure fortzuschaffen, fügt 5 bis 10 g Citronensäure, die in 10 bis 20 ccm Wasser gelöst sind, zu, sodann 5 bis 10 ccm Magnesiamischung und Ammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction.

Die Magnesiamischung wird folgendermaassen hergestellt: 110 g krystallisirtes Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6 H_2O$) oder 50 g des wasserfreien Salzes werden gelöst und filtrirt. 28 g Chlorammonium werden ebenfalls gelöst, mit etwas Bromwasser und einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak versetzt und filtrirt. Die beiden klaren Lösungen fügt man zusammen, setzt so viel Ammoniak hinzu, dass ein deutlicher Geruch nach Ammoniak auftritt und verdünnt auf 2 Liter; nach einigen Tagen und mehrmaligem Umschütteln filtrirt man nochmals.

10 ccm der Lösung fällen 0,15 g Phosphorsäure (P_2O_5).

Die mit der Magnesiamischung versetzte, im Becherglase befindliche Flüssigkeit stellt man in kaltes Wasser, fügt nach vollkommener Abkühlung die Hälfte des Volumens an starkem Ammoniak hinzu und rührt gut um, hört aber mit Rühren auf, sobald sich der Niederschlag ($Mg_2(NH_4)_2P_2O_8$) zu bilden begonnen hat, lässt 10 bis 15 Minuten in kaltem Wasser stehen, rührt in grösseren Zeitabständen noch einige Male um und lässt dann 12 bis 18 Stunden absetzen, filtrirt auf einem aschenfreien Filter und wäscht mit einer Mischung von zwei Theilen Wasser und einem Theil Ammoniak, welche auf 100 ccm einen Zusatz von 2,5 g Ammoniumnitrat erhalten hat, aus.

Filter und Niederschlag werden getrocknet, bei niedriger Temperatur geglüht und allmählich zur höchsten, auf einem Bunsenbrenner erreichbaren Hitze gebracht. Der Rückstand muss vollständig weiss sein. Man lässt erkalten und wägt, füllt den Tiegel halb voll heisses Wasser, fügt 5 bis 20 Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu und erhitzt bis zur Lösung des Niederschlages, filtrirt etwa Zurückbleibendes (Kieselsäure und Eisenoxyd) ab, glüht und wägt. Die Differenz der Gewichte ist Magnesiumphosphat ($Mg_2P_2O_7$), dessen Gewicht mal 0,2795 das Gewicht des Phosphors giebt.

Werth der Probe. Die Probe, obwohl von vielen, als zu niedrige Ergebnisse liefernd, nicht als ausreichend anerkannt, giebt doch, wenn die gegebenen Vorschriften genau befolgt werden, recht zuverlässige Resultate, es sei denn, dass Titan im Eisen wäre, in welchem Falle die später [1]) angegebenen Abweichungen benutzt werden müssen.

[1]) Unter Titan.

2. Molybdatprobe (Sonnenschein-Finkenersche Methode).

5 g Bohrspäne werden abgewogen und im Rundkolben von 750 ccm Inhalt mit den bei der vorigen Probe angegebenen Vorsichtsmaassregeln in Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht unter langsamem Erwärmen gelöst. Durch Chlorwasserstoffsäure kann man zwar die Lösung beschleunigen, jedoch ist dies bedenklich, da sich leicht Phosphorwasserstoff entwickelt, vielmehr ist es vortheilhaft, die Lösung durch Zusatz von Wasser von Zeit zu Zeit zu verlangsamen. Man verdampft zur Trockne und glüht, erhitzt eine Stunde lang auf etwa 200° C., um alle kohlige Substanz unschädlich zu machen, sonst wird später die Fällung des Phosphormolybdats unvollständig, auch muss alle Kieselsäure abgeschieden werden, weil diese sonst mit Molybdänsäure ein schwer lösliches Ammoniumdoppelsalz giebt, und ferner alle phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt sein, weil erstere nicht durch Molybdänsäure gefällt wird.

Man kühlt ab, löst den Rückstand in 30 ccm Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, macht die Kieselsäure unlöslich, nimmt wieder in 30 ccm Chlorwasserstoffsäure auf und verdampft sorgfältig, bis der Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben ist, während man von Zeit zu Zeit umschüttelt, um den Ansatz von Krusten des Eisenchlorids zu vermeiden. Man kühlt das Gefäss ab und verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen kalten Wassers, filtrirt durch ein kleines gewaschenes Filter und wäscht mit kaltem Wasser, nachdem man einige Tropfen Salzsäure auf den Rand des Filters gebracht hat. Filtrat und Waschwasser sollten nicht 50 bis 60 ccm an Volumen übersteigen.

Nun setzt man zu der Lösung 50 bis 100 ccm Molybdänlösung, erhitzt auf 40° C. in einem Wasserbade und lässt bei dieser (genau einzuhaltenden) Temperatur etwa vier Stunden stehen.

Die Molybdänlösung wird folgendermaassen hergestellt: Man löst 100 g Molybdänsäure in 422 ccm Ammoniak von 0,95 specif. Gewicht, und giesst diese Lösung unter beständigem Rühren in 1250 ccm gut abgekühlte Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, oder man fügt zu 123 g krystallisirtem Ammoniummolybdat 133 ccm Ammoniak vom specif. Gewicht 0,95 und 62 ccm Wasser und giesst diese Lösung wieder in 1250 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht unter beständigem Rühren, lässt die Lösung mehrere Tage stehen und hebt die klare Lösung ab.

Der Eisenlösung, welche mit Molybdänlösung versetzt und stehen gelassen war, fügt man behufs vollständigerer Fällung noch 15 bis 20 g Ammoniumnitrat hinzu, lässt nochmals einige Zeit stehen und filtrirt, ohne erwärmt zu haben, wäscht mit einer 20 procentigen Lösung des Ammoniumnitrats, oder mit einer verdünnten Molybdänlösung (1 Thl.

Lösung auf 1 Thl. Wasser) aus, bis ein Tropfen des Filtrats keine Reaktion mehr mit Kaliumeisencyanid giebt.

Das Filtrat lässt man am warmen Orte stehen und filtrirt, falls sich noch weiterer Niederschlag bilden sollte, noch einmal.

Auf den Niederschlag bringt man 2 bis 3 ccm starkes Ammoniak, rührt ihn mit einem feinen aufgespritzten Strahl heissen Wassers auf und lässt die Lösung in das Becherglas laufen, in welchem der Niederschlag des Phosphormolybdats gemacht war. Ist alles durch das Filter gegangen, so setzt man ein neues Becherglas von mehr als 100 ccm Fassungsraum unter, löst jedes an den Seiten des vorher benutzten Becherglases anhängende Partikelchen Niederschlag durch das ammoniakalische Filtrat, bringt es zurück auf das Filter und lässt dessen Filtrat in das zweite Becherglas fliessen, indem man das erste Becherglas noch mit etwas verdünntem Ammoniak auswäscht.

Nun neutralisirt man die Lösung mit starker Chlorwasserstoffsäure. Sobald das gelbe Phosphormolybdat auszufallen beginnt, setzt man wieder Ammoniak hinzu, bis es wieder aufgelöst ist. Sollte ein weisser, flockiger Niederschlag, Kieselsäure, zurückbleiben, so muss man nochmals filtriren, nachdem man die Lösung wieder ganz alkalisch gemacht hatte.

Zu der kalten alkalischen Lösung fügt man ganz langsam 10 ccm Magnesiamischung [1]), unter beständigem Umrühren. Dann setzt man etwa $^1/_3$ des Volumens der Lösung an starkem Ammoniak zu und rührt wieder heftig um. Man setzt das Umrühren fort, während das Becherglas in kaltem Wasser steht. Nach vier Stunden filtrirt man den Niederschlag auf einem aschenfreien Filter ab, wäscht mit verdünntem Ammoniakwasser (ein Theil Ammoniak und zwei Theile Wasser), welches in 100 ccm 2,5 g Ammoniumnitrat enthält, aus, trocknet, verbrennt zunächst das Filter, erhitzt dann den Niederschlag in einem bedeckten Porzellantiegel ganz allmählich bis zur Rothglut, nimmt den Deckel ab, erhitzt weitere zehn Minuten bei Luftzutritt, und schliesslich noch den wieder bedeckten Tiegel zur Zerstörung aller kohlenstoffhaltigen Substanz, erhitzt zehn Minuten über der Gebläselampe, um etwa überschüssige Molybdänsäure zu verflüchtigen und wägt nach dem Erkalten.

Dann füllt man den Tiegel halb voll heisses Wasser, setzt 5 bis 20 Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu und erhitzt einige Minuten, bringt den Inhalt auf ein aschenfreies Filter, wäscht, glüht und wägt den ungelösten Rückstand. Die Differenz der beiden Wägungen ist Magnesiumphosphat ($Mg_2P_2O_7$) mit 27,93 Proc. Phosphor.

Blair [2]) schreibt noch folgende Vorsichtsmaassregeln vor:

1. Starkes Erhitzen nach der Verdampfung der Salpetersäure, um mit Sicherheit alle kohlige Substanz zu zerstören.

2. Vermeidung eines Ueberschusses an Chlorwasserstoffsäure vor der Fällung mit Molybdatlösung.

---

[1]) Vergl. die vorige Probe. — [2]) S. 83.

3. Im Falle der Wägung von Phosphormolybdat die vorherige Unlöslichmachung der Kieselsäure.

4. Einhaltung von 40° C. nach Zusatz von Molybdatlösung, da sonst Arsen, wenn es gegenwärtig wäre, mitfallen würde oder, wenn stärker (gegen 100°) erhitzt würde, Molybdänsäure mitfällt. Daher ist es zweckmässig, stets erst Arsen fortzuschaffen.

Die Finkenerschen Regeln, nach denen auch im Eisenprobirlaboratorium der Bergakademie zu Berlin gearbeitet wird, sind folgende: Man löst 1 bis 2 g Eisen in einem Rundkolben aus schwer schmelzigem Glase in Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. unter langsamem Erwärmen, dampft die Salpetersäure unter vorsichtigem Erhitzen über freiem Feuer ab, glüht den Rückstand zur Abscheidung von Kieselsäure bis zum Aufhören der rothen Dämpfe, übergiesst den Rückstand nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure, erwärmt 10 bis 15 Minuten, verdünnt, filtrirt die Kieselsäure ab, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 4 bis 5 ccm Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht auf, spritzt mit möglichst wenig Wasser in ein Becherglas, fällt mit Molybdänlösung [1]), fügt noch 15 bis 20 g Ammoniumnitrat hinzu, filtrirt nach einigen Stunden, ohne erwärmt zu haben, wäscht mit einer 20procentigen Lösung dieses Salzes aus, spritzt den Niederschlag in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft das Wasser auf dem Wasserbade ab, löst am Filter anhängenden Niederschlag in verdünntem Ammoniak, dampft in einem zweiten Tiegel zur Trockne, löst wieder in einem Tropfen Ammoniak, säuert mit Salpetersäure an, spritzt den entstandenen Niederschlag in den gewogenen Platintiegel, dampft alles zur Trockne und erhitzt den Tiegel ohne Spritzen, daher am besten in dem Drahtnetzgestell (Fig. 284, S. 660), bis ein über den Tiegel gelegtes Uhrglas keinen Beschlag mehr zeigt, lässt im Schwefelsäuretrockner erkalten und wägt.

Das gewonnene Salz ist:

$$NH_4H_2PO_4(MoO_3)_{12} + (NH_4)_2HPO_4(MoO_3)_{12} + (NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12},$$

mit 3,794 Proc. Phosphorsäure, d. h. 1,65 Proc. Phosphor.

3. Abänderungen.

Die Methode von Riley beruht auf der vorgängigen Trennung der Phosphorsäure von der Masse des Eisenchlorids durch Desoxydation und Niederschlag nach der Acetatprobe (S. 705) und darauf folgende Fällung nach der Molybdatprobe (S. 708).

Man beginnt wie bei der Acetatprobe, wendet 1 g Substanz an, löst den durch die Essigsäure entstandenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst wieder in sehr wenig Salpeter-

---

[1]) 80 g Ammoniummolybdat werden in 160 ccm Ammoniak von 0,921 specif. Gewicht und 640 ccm Wasser gelöst, dann allmählich in 1200 ccm abgekühlte Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht eingetragen.

säure, verdünnt mit Wasser auf 20 ccm, setzt einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, löst wieder das gefällte Eisenoxyd in Salpetersäure und fügt 30 ccm Molybdatlösung zu, erhitzt auf 40° C. eine Stunde lang, filtrirt den Molybdänniederschlag durch ein gewogenes Filter ab, wäscht mit Wasser (welches 1 Proc. Salpetersäure enthält) aus, trocknet und wägt zwischen Uhrgläsern.

Nach Kessler wird die Eisenchloridlösung mit Ferrocyankaliumlösung gefällt, filtrirt und aus dem Filtrate die Phosphorsäure durch die Magnesiamischung abgeschieden. Der erhaltene und ausgewaschene Niederschlag wird nochmals in Salpetersäure gelöst, wobei geringe Mengen einer blauen Ferrocyanverbindung zurückbleiben, und dann nochmals gefällt [1]).

Nach Gintl verbindet man die Phosphorbestimmung mit der Schwefelbestimmung. Die vom Bariumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure behandelt, um den Barytüberschuss zu entfernen, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und durch Schwefelammonium von Mangan befreit. Aus dem Filtrat wird die Phosphorsäure mit Magnesiamischung niedergeschlagen.

Brauchbarkeit der Proben. Die Rileysche Abänderung dauert länger, als die beiden vorbeschriebenen Proben; die Kesslersche und die Gintlsche Probe bedingen umständliche und zeitraubende Verfahren.

4. Abgekürzte Probe.

Ist kein Silicium in dem auf Phosphor zu prüfenden Eisen vorhanden, so kann die Methode erheblich abgekürzt werden. Man braucht dann nicht nach dem Lösen zur Trockne zu verdampfen und zu glühen.

Man nimmt 1 g Bohrspäne und verfährt bei der Lösung in Salpetersäure wie vorher angegeben wurde. Wendet man Salzsäure zur Lösung an, so muss etwa vorhandene phosphorige Säure durch Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat zu Phosphorsäure oxydirt werden. Ausgeschiedenes Mangandioxyd löst man wieder durch einige Tropfen Salzsäure. Das Volumen der Lösung sollte nicht über 25 ccm betragen. Nun fügt man 50 ccm Molybdatlösung (nach Finkener, S. 710, Anmerkung) zu, lässt vier Stunden bei 40° C. stehen und filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit verdünnter Molybdatlösung und endlich mit Wasser, welches 1 Proc. Salpetersäure enthält, trocknet bei 120° C. und wägt. Der Niederschlag enthält wieder 1,65 Proc. Phosphor.

Vergleich der gewichtsanalytischen Probe.

Der Molybdatmethode wird auf Hüttenwerken der Regel nach der Vorzug gegeben und es empfiehlt sich dabei besonders die Beachtung

[1]) Michaelis, Anorgan. Chemie IV, 1, S. 897.

der Finkenerschen Regeln. Uebrigens giebt bei sorgfältiger Handhabung die Acetatprobe nicht ungünstigere Resultate. Beide Methoden, die Essigsäure- und Molybdänsäuremethode, lassen sich nur bei Abwesenheit von Titan anwenden. Allerdings kommt Titan im Eisen selten vor. Die unter 3. (S. 710) angegebenen Abänderungen können nicht empfohlen werden, die abgekürzte Probe (S. 711) findet selten Anwendung, da der Regel nach Silicium zugegen ist.

B. Maassproben.

1. Schleuderprobe.

Aus der Menge des phosphorhaltigen Niederschlages dem Volumen nach den Phosphor zu berechnen, hat bereits Eggertz vorgeschlagen[1]), aber erst in neuerer Zeit ist in Amerika diese Methode unter Anwendung von Schleudern zu einer ausreichenden Genauigkeit geführt worden, mit der Beschränkung allerdings, dass nur kohlenstoffarme und nicht phosphorreiche Eisenarten benutzt werden dürfen.

Fig. 295.



Schleudergefäss.

Diese Probe hat sich auch in Deutschland eingebürgert und wird z. B. in Peine und in Neunkirchen zur Phosphorbestimmung in vielen Flusseisensorten allein benutzt.

Das Eisen darf nicht mehr als etwa 0,12 Proc. Kohlenstoff besitzen, die Probe gestattet aber dann, den Phosphorgehalt in längstens einer halben Stunde bis auf 0,01 Proc. genau zu bestimmen.

1,2 g Späne werden in einem weiten Reagenzglase (zweckmässig 18 cm lang, 3 bis 3,5 cm weit) mit 15 ccm Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 übergossen und das Glas wird schräg auf ein Sandbad gelegt. Nach vollständiger Lösung lässt man noch zwei Minuten kochen. Inzwischen sind in das Fällgefäss 30 ccm einer starken Molybdänsäurelösung gegossen worden. Nun giesst man die Eisenlösung hinzu, spült das Lösungsglas mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat aus und bringt die letztere ebenfalls in das Fällgefäss. Letzteres wird schnell mit einem Gummistopfen verschlossen und eine Minute lang heftig geschüttelt. Da sich ein Theil des gebildeten gelben Salzes, besondes bei geringem Phosphorgehalte der Lösung, fest an die Wandung des Glases ansetzen würde, so thut man gut, einen solchen Ansatz vor dem Schleudern durch Reiben der Wandungen mit einer Federfahne oder einem ähnlich geformten Gummiwischer zu verhindern. Das so be-

[1]) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1860, S. 412.

schickte Fällgefäss, welches in Fig. 295 abgebildet ist, kommt nun mit mehreren anderen gleich bereiteten Proben, nachdem die Spitzen in Gummipfropfen *a* befestigt sind, in an einander gelöthete Blechhülsen und diese in die im Ruhezustande vertical hängenden Eimer der Schleuder, deren Construction nach Dr. Brauns Patent von Leopold Ziegler, Berlin N., für die Berliner Bergakademie nach der Zeichnung (Fig. 296) ausgeführt ist und sich für diesen Zweck vorzüglich bewährt hat. Nach dem Ueberstülpen einer starken schmiedeisernen Schutzglocke wird die Schleuder in Bewegung gesetzt. Die in Kniegelenken hängenden Eimer stellen sich horizontal und, wenn man bei 120 Umdrehungen des Schwung-

Fig. 296.

Schleuder.

rades in der Minute mittelst einer Uebertragung von $1:8^1/_2$ die mit ihrer Bodenfläche bei horizontaler Lage 45 cm von einander entferten Eimer mit Inhalt genau eine Minute lang gedreht hat, so haben sie 1000 Umdrehungen gemacht und dann ist der gewünschte Erfolg erreicht. Der Inhalt der Fällgefässe ist vollständig geklärt, und der ganze Molybdänniederschlag befindet sich in den getheilten Röhrchen. Ist die oberste Schicht desselben nicht ganz horizontal gelagert, so kann man sie leicht mit einem vorsichtig eingeschobenen Platindraht oder Glasstabe ebnen und dann den Stand ablesen. Ein länger fortgesetztes Schleudern bewirkt noch eine geringe weitere Verdichtung des Niederschlages (das Volumen sinkt z. B. von 40 auf 39); es empfiehlt sich daher, in allen Fällen eine gleiche Zeit des Schleuderns festzuhalten.

Zur Innehaltung stets gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit ist der obere Zapfen (*a*) der Schleuder mit einem getheilten, theils mit Glycerin,

theils mit Luft gefüllten Glase versehen [1]), an welchem man leicht die entsprechende Stellung der Luftblase erkennt und abliest.

Die im Berliner Eisenprobirlaboratorium benutzten Fällgefässe sind aus Glasrohr von 40 mm lichter Weite hergestellt und haben 60 bis 70 ccm Inhalt; oben sind dieselben zu einem kurzen Halse von 15 mm lichter Weiter verringert, nach unten verjüngen sie sich sehr allmählich und endigen in ein 40 mm langes, starkwandiges Rohr von ungefähr 2,5 mm lichter Weite; 0,2 ccm Rauminhalt dieses engen Rohres sind durch eingeätzte Striche in 40 gleiche Raumtheile (von je 5 cmm) getheilt; ein solcher Raumtheil entspricht, wenn er nach dem Schleudern mit dem gelben Molybdänniederschlage angefüllt ist, bei einer Einwage von 1,2 g genau 0,01 Proc. Phosphor. Eine Molybdänsäurelösung von hinreichender Stärke erhält man durch Auflösen von 100 g Molybdänsäure in 400 ccm Ammoniak (specif. Gew. 0,96), Filtriren und allmähliches Eintragen in 1500 ccm durch kaltes Wasser gekühlte Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2. Statt der Molybdänsäure kann auch die entsprechende Menge des meist reiner im Handel vorkommenden krystallinischen Ammoniummolybdats zur Bereitung der Lösung genommen werden.

Hebt man den geklärten Inhalt der Fällgefässe nach dem Schleudern mit einer Pipette heraus und sättigt die Lösung mit festem Ammoniumnitrat, so scheidet sich in den meisten Fällen nach zwölfstündigem Stehen noch eine geringe Menge des gelben Salzes ab. Dieselbe ist indessen zu gering, um die Brauchbarkeit der Methode zu beeinträchtigen, wie dies bei zahlreichen Proben mit Phosphor bis zu 0,40 Proc. festgestellt wurde. Ein Zusatz von festem Ammoniumnitrat in die Fällgefässe ist wegen des angewandten grossen Ueberschusses von concentrirter Molybdänsäurelösung nicht unbedingt erforderlich, doch ist ein solcher Zusatz vortheilhaft, weil er die schnelle Abscheidung des mikrokrystallinischen Molybdänniederschlages begünstigt.

Damit der Phosphorniederschlag nicht an den Wänden haften bleibt, spült man die Gläschen zweckmässig vor dem Gebrauche zuerst mit 10procentigem Ammoniak, dann mit Wasser, hierauf mit heisser verdünnter Salzsäure (1 : 1) und endlich wieder mit Wasser aus [2]).

Ausdehnung der Probe. Die Phosphorschleudermethode kann auch für siliciumhaltige und kohlenstoffreiche Eisenarten benutzt werden, wenn bei sonst gleicher Zusammensetzung dieser Eisenarten die Fehler empirisch ermittelt werden. Unter dieser Beschränkung ist die Methode z. B. sehr gut benutzbar, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Maximalgehalt an Phosphor im Eisen nicht zu überschreiten.

---

[1]) Patent Braun (vergl. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, 1880, Sitzungsberichte S. 234).

[2]) Stahl und Eisen 1891, S. 670.

2. Andere Proben.

Eggertz hatte vorgeschlagen, den Niederschlag in ein ähnliches Gefäss, wie es zur Schleudermethode benutzt wird, dessen Messrohr aber unten offen ist, zu bringen und ihn dann auf einer Unterlage von Fliesspapier mit einer Nadel auf eine bestimmte Dichtigkeit zusammenzudrücken; aber diese Arbeit ist zu sehr von der persönlichen Geschicklichkeit abhängig, während beim Behandeln mit einer Schleuder von bestimmtem Durchmesser bei gleicher Umdrehungszahl immer die gleiche Dichtigkeit erzielt wird.

Noch unsicherer ist das einfache Einspritzen des Niederschlages in ein Messröhrchen, in welchem sich der Niederschlag in etwa einer Stunde absetzt, weil die Dichtigkeit sehr ungleich ausfällt.

C. Bestimmung aus dem specifischen Gewichte (nach Popper und Metz).

Wenn auch schwerlich für Phosphorbestimmungen im Eisen mit genügend genauen Ergebnissen anwendbar, ist doch die Methode der Bestimmung aus dem specifischen Gewichte erwähnenswerth [1]).

Man bestimmt das specifische Gewicht des Niederschlages S, welches z. B. für Ammonium-Phosphormolybdat zu 3,252 ermittelt ist, im voraus, dann ist das absolute Gewicht desselben

$$P = \frac{S}{S - s} (G - g),$$

wenn G das Gewicht eines Pyknometers mit Niederschlag und Flüssigkeit, g das Gewicht des Pyknometers mit der Flüssigkeit allein, s das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist.

Man benutzt neben dem Pyknometer ein Gefäss von 200 bis 250 ccm Inhalt von der Form der Schleudergefässe, aber mit einem Hahn am Ende des unteren Rohres; hat sich der Phosphorniederschlag abgesetzt, so wird das Pyknometer zuerst mit der klaren Flüssigkeit gefüllt und gewogen, hierauf der Niederschlag in das Pyknometer gebracht, der Rest des Raumes wieder mit Flüssigkeit gefüllt und das Pyknometer abermals gewogen.

Vergleich der Phosphorproben.

Für genaue Phosphorbestimmungen ist die Finkenersche Modification der Molybdatmethode am empfehlenswerthesten, wenn die Zeit

1) Stahl und Eisen 1891, S. 671.

nicht in Betracht kommt; für schnelle Ausführungen empfiehlt sich allein die Schleudermethode. Andere schnelle Proben, so die colorimetrische auf die Intensität der blauen Färbung einer Lösung des Phosphorniederschlages in Natriumhyposulfit (nach Namias [1]), oder die volumetrische, welche sich auf Oxydation der durch Zink und Schwefelsäure reducirten Molybdänsäure gründet [2]), sind hier nicht aufgenommen, weil sie nach Versuchen in der Bergakademie weder an Zeitersparniss, noch Genauigkeit irgend einen Vortheil bieten, noch auch auf Hüttenwerken angewendet zu werden pflegen.

Die Proben, welche den Phosphor in einem titanhaltigen Eisen zu bestimmen gestatten, werden in dem Abschnitte über Titan erläutert werden.

---

1) Stahl und Eisen 1890, S. 1060.

2) Die chemische Untersuchung des Eisens nach A. A. Blair, deutsch von L. Rürup, Seite 76.

VI. Bestimmung des Kupfers.

Nachweis des Kupfers.

Man löst 1 bis 2 g des Eisens in Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht, dampft in einer Porzellanschale zur vollständigen Trockne, erhitzt den Rückstand behufs Zerstörung der Nitrate zur Rothglut, scheidet die Kieselsäure ab (vergl. S. 659), nimmt mit Salzsäure auf, filtrirt, neutralisirt annähernd und leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag und übersättigt die Lösung mit Ammoniak. Blaufärbung zeigt Kupfer an.

Sind indessen noch andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle gegenwärtig, so muss wie folgt verfahren werden:

Man löst in Salpetersäure, dampft unter Zusatz von reinem Schwefelsäurehydrat ein, bis alle Salpetersäure verjagt ist, verdünnt und filtrirt, schmilzt den ungelöst gebliebenen Rückstand mit Natriumcarbonat und Salpeter, löst in Wasser, fügt Schwefelsäure zu, verdampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, verdünnt, filtrirt, kocht die vereinigten schwefelsauren Lösungen mit Ammoniumbisulfit, bis die Hauptmasse des Eisenoxydsalzes zu Oxydulsalz reducirt ist, verdünnt und fällt bei 70° mit Schwefelwasserstoff, befreit, falls dies nöthig ist, den Niederschlag von überschüssigem Schwefel durch Schwefelkohlenstoff, löst in verdünnter Salpetersäure und setzt Ferrocyankalium zu. Ein rothbrauner Niederschlag oder bei sehr geringer Menge eine bräunlichhellrothe Trübung zeigt Kupfer an.

Bestimmung des Kupfers.

I. Gewichtsanalytische Bestimmung.

1. Abscheidung des Kupfers.

Die Regel zur Bestimmung des Kupfers im Eisen ist, dass man das Eisen in Chlorwasserstoffsäure löst und das Kupfer als Schwefelkupfer fällt. Die Fällung geschieht durch Schwefelwasserstoff, oder auch durch

Natriumhyposulfit (oder Natriumhypophosphit). Weniger zweckmässig ist das Verfahren der Lösung mit Salpetersäure, weil hierbei eine Reduction des Eisens nothwendig wird, ehe man mit Schwefelwasserstoff fällen darf.

Am einfachsten lässt sich die Fällung des Kupfers im Anschluss an eine vorangegangene Schwefelbestimmung mit der hierbei erhaltenen Lösung, die alles Eisen als Chlorür enthält, ausführen.

Ausnahmsweise wird das Kupfer aus seiner Lösung unmittelbar galvanisch gefällt.

A. Fällung als Halbschwefelkupfer.

a) Lösung in Chlorwasserstoffsäure (Berliner Methode).

Man löst 5 g Eisen in 50 ccm Salzsäure im Gummiventilkolben, setzt 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser zu, erwärmt, filtrirt und wäscht mit Wasser aus, welchem etwas Schwefelwasserstoffwasser und ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt war. Das Filter wird noch feucht im Platintiegel erhitzt, geglüht und 5 bis 10 Minuten bei Luftzutritt geröstet. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen. Es wird filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Soll eine Schwefelbestimmung vorausgehen, so wendet man dazu die Brommethode an (vergl. S. 695 u. f.) und fällt das Kupfer aus der im Kolben verbliebenen Lösung (S. 698).

b) Lösung in Salpetersäure.

α) Amerikanisches Verfahren.

Die Bohrspäne (5 bis 10 g) werden in 40 bis 80 ccm Salpetersäure (1,2 specif. Gewicht) gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand bis zur beinahe vollkommenen Zersetzung alles Eisennitrats erhitzt, abgekühlt, mit (30 ccm) Chlorwasserstoffsäure bis zur Lösung alles Eisenoxydes langsam erhitzt, dann wieder abgedampft, abgekühlt, mit (30 ccm) Chlorwasserstoffsäure aufgenommen; die Lösung wird verdünnt und filtrirt [1]). Das Filtrat wird auf 250 ccm verdünnt, fast zum Sieden erhitzt, von der Flamme entfernt, allmählich mit Ammoniumbisulfit bis zum starken Geruch nach schwefliger Säure versetzt, Ammoniak bis zum Erscheinen eines Niederschlages zugefügt, der mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst wird. Zu der Lösung, welche nahezu neutral ist, in der sich das Eisen als Chlorür befindet und in der ein Ueberschuss von schwefliger Säure gegenwärtig ist, werden

---

[1]) Soll gleichzeitig Silicium bestimmt werden, so wird die unreine Kieselsäure, wie S. 659 u. f. beschrieben ist, weiter behandelt.

5 ccm Chlorwasserstoffsäure gefügt, um sie entschieden sauer zu machen und alles überschüssige Ammoniumbisulfit zu zersetzen; man kocht unter Durchleitung eines Kohlensäurestromes, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist und leitet 15 Minuten lang einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch, welcher Kupfer fällt, lässt an einem warmen Orte stehen und filtrirt. Sollte Arsen in Eisen enthalten sein, so geht dies ebenfalls in den Niederschlag und wird zuvörderst vom Kupfer durch Schwefelkalium getrennt (siehe unter Arsen).

β) Deutsches Verfahren[1]).

Das Eisen wird in 60 ccm reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gelöst, in einer Porzellanschale von 160 bis 200 ccm Inhalt, gegen Ende unter Zusatz von etwa 5 g Ammoniumnitrat bis zur Trockne auf dem Sandbade eingedampft, dann auf offener Flamme erhitzt, bis alle Nitrate und alle kohligen Bestandtheile zerstört sind.

Der Rückstand wird durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure gelöst, verdünnt und filtrirt. Man leitet bei 70° C. Schwefelwasserstoff ein, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und filtrirt.

c) Andere Methoden.

1. Besonders für Roheisen anwendbar ist folgende Methode: Man löst in Königswasser, verdampft zur Trockne, löst wieder in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt, reducirt das Eisen im Filtrate mit Ammoniumbisulfit, verkocht den Ueberschuss der schwefligen Säure und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff.

2. Statt zur Fällung des Kupfers Schwefelwasserstoff zu benutzen, schlägt man in schwefelsaurer Lösung mit Natriumhyposulfit (unterschwefligsaurem Natrium) nieder. Zu diesem Zwecke löst man die Späne in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), verdünnt mit heissem Wasser auf 500 ccm, kocht und fügt Natriumhyposulfit (3 g in 10 ccm heissem Wasser gelöst) zu, kocht, lässt den Niederschlag absetzen, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus.

3. Statt Natriumhyposulfit zur Reduction des Eisens zu benutzen, kann man auch Natriumhypophosphit (unterphosphorigsaures Natrium) benutzen, welches den Vortheil bietet, dass ein Ueberschuss davon nicht erst entfernt zu werden braucht[2]).

Hiernach hat Reis[3]) folgende Methode ausgebildet: 10 g Eisen werden im Becherglase mit 50 ccm Wasser und 100 ccm concentrirter Salzsäure übergossen und erwärmt (15 Minuten bei Spiegeleisen, sonst eine Stunde). Nach vollendeter Auflösung werden 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, man erwärmt 10 Minuten, setzt 5 g Natriumhypo-

[1]) Graham-Otto, 5. Aufl., 4, 1, S. 896. — [2]) Stahl und Eisen 1889, I, S. 404 (C. Reinhardt). — [3]) Stahl und Eisen 1891, S. 238.

phosphit in fester Form zu und erhitzt zum Sieden, verdünnt mit heissem Wasser auf 600 bis 700 ccm und fügt 10 ccm Ammoniumsulfocarbonat unter Umrühren zu. Der dunkelbraune Niederschlag wird abfiltrirt und mit einem Liter heissem Wasser ausgewaschen, dem 10 ccm Ammoniumsulfocarbonat und 20 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt waren.

4. Wünscht man das Kupfer zuvörderst ganz im Rückstande des Lösungsmittels zu erhalten, so muss man verdünnte Schwefelsäure (1:4) anwenden. Nach Reinhardt bleibt z. B. bei Thomasroheisen dann alles Kupfer im Rückstande.

2. Behandlung des als Schwefelkupfer gefällten Kupfers.

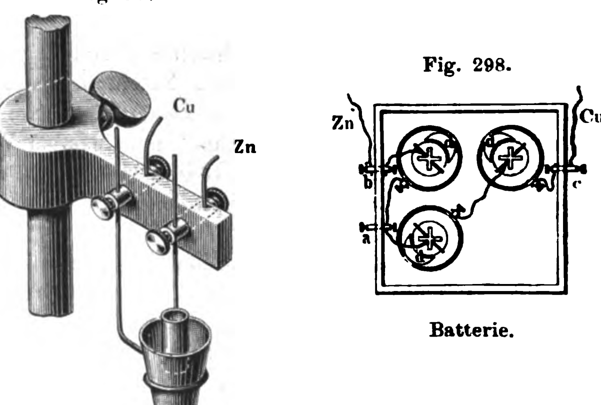
Das gefällte und ausgewaschene Schwefelkupfer wird entweder von neuem gelöst und elektrolytisch metallisch gefällt, oder aber in die genaue Verbindung des Halbschwefelkupfers oder in Kupferoxyd übergeführt.

a) Elektrolytische Probe (nach Luckow).

Der aus der mit Schwefelwasserstoff übersättigten Lösung erhaltene, durch Filtration abgeschiedene Niederschlag wird in einem Porzellantiegel getrocknet und geglüht, das Filter verbrannt und der Rückstand

Fig. 297.

Fig. 298.



Fällungsplatintiegel.

Batterie.

nach dem Erkalten des Tiegels bei gelinder Hitze mit Salpetersäure und einigen wenigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt, wobei der Tiegel mit einem kleinen Uhrglase bedeckt bleiben muss. Sobald die Schwefelmetalle ganz gelöst sind, nimmt man das Deckglas ab und verdampft die Lösung,

bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist und die Schwefelsäure zu rauchen aufgehört hat. Dann lässt man abkühlen, löst das gebildete Kupfersulfat in wenig Wasser, erhitzt gelinde und führt die Lösung in einen Platintiegel über, um das Kupfer elektrolytisch abzuscheiden.

Der Platintiegel wird in einen kleinen Messingring gehängt, siehe Fig. 297, der durch eine Klemme mit dem Kupferpol (Cu der Figur) einer Batterie verbunden ist. Ein mit dem Zinkpol (Zn) verbundener, gewogener Platincylinder wird in die Lösung eingehangen. Die Batterie besteht aus drei kleinen Daniell- oder Meidingerelementen (Fig. 298), deren Pole durch Klemmen *a*, *b*, *c* mit einander verbunden sind. Die Klemmen *a* und *b* ermöglichen es, nach Belieben zwei oder drei Zellen in Thätigkeit zu setzen; jedoch kann man sich auch hier einer schwachen Gülchnerschen Thermosäule bedienen, wie sie unter Kobalt und Nickel abgebildet und beschrieben werden wird. Der Platincylinder wiege drei bis vier Gramm. Der Tiegel muss, um ein Verspritzen zu verhüten, mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt werden. Es ist richtiger, den Kupferniederschlag auf dem Platincylinder als auf dem Tiegelboden abzuscheiden, da sich im letzteren Falle leicht fremde Einschlüsse (Kohle, Kieselsäure) u. s. w. einmischen. In einigen Stunden ist der Niederschlag vollendet, wovon man sich dadurch überzeugt, dass man in den Tiegel einige Cubikcentimeter Wasser bringt, mit dem Platincylinder umrührt und nach einer halben Stunde beobachtet, ob sich am Cylinder höher hinauf noch ein Hauch von Kupfer abgeschieden hat. Der Strom wird unterbrochen, der Cylinder sehr schnell herausgenommen, mit kaltem Wasser und Alkohol abgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Die Gewichtsdifferenz des Cylinders vor und nach der Fällung ist Kupfer.

Diese Methode wendet man immer an, wenn mit Natriumhyposulfit gefällt ist (vergl. S. 719, c, 2). Man trocknet den Rückstand, bringt ihn zusammen mit dem veraschten Filter in ein Becherglas, erhitzt ihn mit Königswasser, verdünnt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht aus, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu, verdampft, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, kühlt ab, löst in Wasser und bringt die Lösung in den Platintiegel zur elektrolytischen Fällung.

b) Bestimmung als Halbschwefelkupfer.

Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer wird durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome im Roseschen Tiegel (S. 669) in die beständige Verbindung Halbschwefelkupfer oder Kupfersulfür (Cu_2S) übergeführt, welche 79,85 Proc. Kupfer enthält.

Man verfährt so, dass man den getrockneten Niederschlag möglichst vom Filter trennt und auf Glanzpapier bringt, das Filter im Porzellantiegel verascht, dann das Schwefelkupfer und das doppelte Volumen Schwefelblume der Asche hinzufügt, den Deckel auflegt, fünf Minuten

durch das Porzellanröhrchen Wasserstoff hindurchleitet, allmählich bis zum Glühen erhitzt und nach weiteren 20 Minuten den Inhalt des Tiegels langsam im Wasserstoffstrome erkalten lässt.

Diese Methode wird unter anderem stets angewendet, wenn in dem nach dem Salzsäurelösungsverfahren (S. 718, A, a) behandelten Eisen verhältnissmässig viel Kupfer zugegen war.

c) Bestimmung als Kupferoxyd.

Das durch Fällung erhaltene Schwefelkupfer kann auch in Kupferoxyd umgewandelt werden und wird zu diesem Zwecke in Königswasser gelöst. Man verdampft die Lösung dann fast zur Trockne, verdünnt mit heissem Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt einen kleinen Ueberschuss einer verdünnten Lösung kaustischen Natrons oder Kalis hinzu, filtrirt auf einem kleinen, aschenlosen Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel, verbrennt das Filter und fügt seine Asche dem Niederschlage zu, feuchtet mit Salpetersäure an, erhitzt allmählich, schliesslich bis zur Rothglut, kühlt ab und wägt das Kupferoxyd (CuO), welches 79,85 Proc. Kupfer enthält.

Besser ist es noch, sogleich das ausgewaschene, noch feuchte Filter im Porzellantiegel oder im Platintiegel vorsichtig zu trocknen, das Filter zu verbrennen und alles 10 Minuten zu glühen [1]).

Die Bestimmung ist nicht ganz genau, weil das Kupferoxyd stets durch etwas Alkali verunreinigt ist, jedoch genügt sie, wenn ein nur wenig Kupfer enthaltendes Material der Probe 1., A. a. (S. 718) unterzogen worden war.

II. Colorimetrische Proben.

Schon von Eggertz wurde vorgeschlagen, das Kupfer im Eisen durch die Färbung ammoniakalischer Lösungen zu bestimmen.

Perillon hat diese ursprünglich sehr ungenaue Methode etwas brauchbarer gestaltet [2]). Man löst 5 g Eisen in concentrirter Salzsäure, filtrirt, tröpfelt dabei einige Cubikcentimeter heisser Salpetersäure auf das Filter, dampft das Filtrat mit Salzsäure ein, fällt das Kupfer bei 80° C. mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, trocknet den Niederschlag, oxydirt das Schwefelkupfer im Platintiegel, löst in etwas Salpetersäure und einigen Tropfen Schwefelsäure, erhitzt auf 200 bis 300° C. bis zum Austreiben der Schwefelsäure, setzt Ammoniak hinzu, verdünnt auf 10 ccm, filtrirt und vergleicht das Filtrat in einem kalibrirten Rohre mit vorräthigen Kupferflüssigkeiten.

[1]) Vergl. Stahl und Eisen 1890, II, S. 627. — [2]) Kerl, Fortschritte, S. 30.

Auch diese Ausführungsart der Probe ist indessen namentlich bei geringen Kupfergehalten nicht genau genug.

Vergleich der Methoden zur Kupferbestimmung.

In allen Fällen empfiehlt sich am meisten die Lösung des kupferhaltigen Eisens in Chlorwasserstoffsäure (S. 718) und die Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Umschloss das Eisen wenig Kupfer, so erhält man genügend genaue Ergebnisse bei Ueberführung des Schwefelkupfers in Kupferoxyd durch Rösten und Wägen des Kupferoxyds nach Methode 2, c. (S. 722).

Bei erheblicheren Mengen von Kupfer wird man dagegen zweckmässiger die elektrolytische Methode oder die Wägung als Halbschwefelkupfer anwenden. Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt sich unter allen Umständen die Wägung als Halbschwefelkupfer (2. b., S. 721).

Bezüglich der Benutzung der Aetherprobe (S. 680 u. f.) für Kupfer vergleiche man die Angaben unter dem Abschnitte „Kobalt und Nickel", Seite 725.

VII. Bestimmung von Kobalt und Nickel.

Kobalt und Nickel treten fast immer zusammen in den Eisenerzen und daher auch im Eisen auf. Da auch das zur Herstellung von Eisennickellegirungen benutzte Handelsnickel selten frei von Kobalt ist, so pflegt man stets beide Metalle zugleich zu bestimmen. Bei der geringen Menge, in der Kobalt gegenwärtig zu sein pflegt, begnügt man sich indessen der Regel nach mit der gemeinschaftlichen Bestimmung beider Metalle und trennt sie nur sehr selten.

Nachweis von Kobalt und Nickel.

10 g Eisenspäne werden in mässig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung wird unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Verjagung der Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, erwärmt, mit Wasser aufgenommen und von der Kieselsäure abfiltrirt, das Filtrat mit Salpetersäure bis zur völligen Oxydation des Ferrosulfates in einer mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale erhitzt, die erkaltete Lösung stark verdünnt, bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniumcarbonat versetzt und schnell zum Sieden erhitzt. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt, bis zur Verjagung des Ammoniaks erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, concentrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert und mit Ammoniumacetat versetzt. Hierauf wird bei 70° Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wieder wird filtrirt, das Filtrat wird durch Kochen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, mit einigen Tropfen Salpetersäure gekocht, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit Schwefelammonium gefällt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure ausgewaschen (1,12 Thle. auf 5 Thle. Wasser); ein bleibender Rückstand lässt auf Kobalt und Nickel schliessen.

Nach dem Auswaschen wird der Rückstand geglüht, das Filter eingeäschert und der ganze Rest mit etwas Salzsäure, unter Zusatz einiger

Tropfen Salpetersäure, erwärmt, ein wenig verdünnt, Ammoniak im Ueberschusse zugefügt und filtrirt.

Das ammoniakalische Filtrat ist bei Anwesenheit einer grösseren Menge Nickel blau, bei Anwesenheit von viel Kobalt braun, bei Anwesenheit beider missfarbig grau.

Fällt Schwefelammonium in einer kleinen Probe des Filtrates schwarz, so ist Kobalt oder Nickel vorhanden. Man verdampft in diesem Falle das ganze übrige Filtrat, glüht gelinde zur Verjagung des Ammoniaks, prüft dann einen Theil des Rückstandes mit Borax vor dem Löthrohre, wobei Kobalt eine blaue Perle giebt. Ist die Probe dagegen im Oxydationsfeuer heiss violett, kalt blassrothbraun (nelkenbraun), und wird sie in der Reductionsflamme grau und trübe, so ist Nickel zugegen.

Schon kleine Mengen von Kobalt verdecken jedoch diese Nickelreactionen. Man löst daher den Rest des Rückstandes in Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft fast zur Trockne und setzt Kaliumnitrit (salpetrigsaures Kalium) und Essigsäure zu. Ein nach längerem Stehen sich zeigender gelber Niederschlag bestätigt die Gegenwart von Kobalt. Das Filtrat wird mit Natronlauge versetzt; erfolgt ein hellgrüner Niederschlag, so ist Nickel nachgewiesen.

Bestimmung von Kobalt und Nickel.

1. Aetherprobe (Rothesche Methode).

Die S. 680 u. f. beschriebene Methode von J. Rothe, welche sich vorzüglich für die Bestimmung von Mangan eignet, verdient auch für Kobalt und Nickel als genaue und einfache Methode behufs der Trennung dieser Metalle vom Eisen empfohlen zu werden. Man hat bei Ausführung derselben die S. 681 angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Die erhaltene eisenfreie oder auch eisenarme Lösung wird dann nach der unter 2. beschriebenen Methode von dem Zeitpunkte an behandelt, zu welchem dieselbe bis zur Abscheidung des Eisens vorgeschritten ist.

2. Bisherige Methode.

Man löst 3 g Späne in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dampft zur Trockne und zersetzt die kohlige Substanz durch Erhitzung, setzt nach dem Erkalten 30 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. zu, erhitzt bis zur Lösung allen Eisenoxyds, dampft zur Trockne, bis alle Salpetersäure vertrieben ist, löst wieder in 10 ccm Salzsäure und dampft zur Syrupdicke ein.

Man verdünnt nun mit kaltem Wasser auf 100 ccm, filtrirt und wäscht aus, falls ein Rückstand geblieben war. Zur Lösung fügt man

Natriumcarbonat unter starkem Umrühren bis zum Eintritt einer dunkelrothen Färbung und bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, setzt zwei Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu, rührt um und lässt einige Minuten stehen; ein etwa bleibender Niederschlag muss durch weitere Tropfen Chlorwasserstoffsäure gelöst werden.

Zur klaren Lösung wird Natriumacetat (in etwas Wasser gelöst) zugesetzt, dann kochendes Wasser (bis zu 700 ccm) und zehn Minuten gekocht. Der Niederschlag setzt sich nach dem Entfernen des Gefässes von der Flamme, so dass der grössere Theil der klaren Flüssigkeit abgegossen werden kann. Dies geschieht durch ein Filter, auf welches nachher auch der Niederschlag kommt und dort mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. Das Filtrat wird schnell in einer Porzellanschale verdampft, der trockene Rückstand in das Gefäss, in welchem der Niederschlag hervorgerufen war, zurückgebracht; man spült Filter und Glasstab oder Spatel mit verdünnter Salzsäure (10 ccm Chlorwasserstoffsäure, 20 ccm Wasser) ab, wäscht das Filter aus und erhitzt das Gefäss mit dem Niederschlage bis zur Lösung des letzteren, kühlt ab, wiederholt die Fällung zum zweiten, besser sogar noch zum dritten Male und verdampft sämmtliche vereinigten Filtrate auf 300 ccm.

Diese Lösung enthält alles Mangan, Nickel, Kobalt und den grösseren Theil des Kupfers, entspricht also der nach Probe 1 (S. 725) erhaltenen eisenfreien Flüssigkeit (vergleiche S. 681). Man setzt 10 g Natriumacetat und einige Tropfen Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen, leitet 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff durch die kochende Lösung und fällt so Kupfer, Kobalt und Nickel.

Diesen Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser, welches etwas Essigsäure enthält, aus, trocknet, verbrennt das Filter, glüht den Rückstand und bringt ihn in ein Becherglas, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft zur Trockne, löst wieder in zehn bis zwölf Tropfen Salzsäure, verdünnt mit heissem Wasser auf 50 ccm, erhitzt zum Kochen und leitet Schwefelwasserstoff durch die kochende Lösung, um alles noch gegenwärtige Kupfer zu fällen.

Dann filtrirt man, wäscht mit Wasser aus, dem ein Tropfen Schwefelsäure und einige Cubikcentimeter Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt waren (das Filtrat heisse *k*), verdampft das Filtrat (welches mit *g* bezeichnet werden möge), zur Trockne, feuchtet den Rückstand mit 4 oder 5 Tropfen Chlorwasserstoffsäure an, setzt 20 bis 30 Tropfen kalten Wassers und dann 2 bis 3 g Kaliumnitrit (salpetrigsaures Kalium, KNO_2) hinzu, welches in möglichst wenig Wasser gelöst war und säuert dann mit einigen Tropfen Essigsäure an.

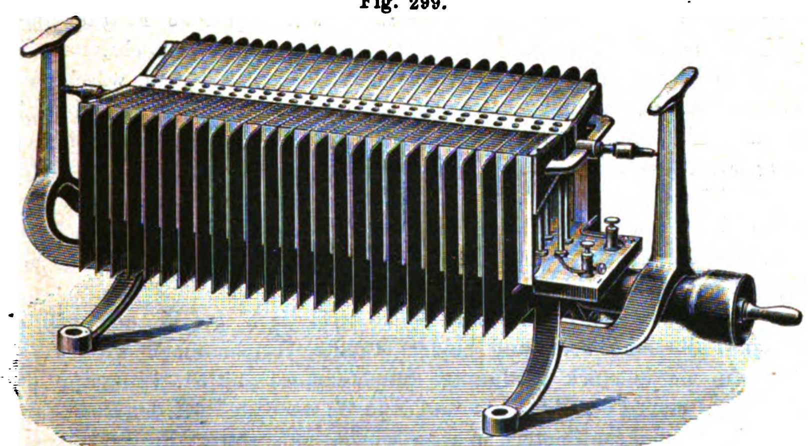
Ist Kobalt gegenwärtig, so bildet sich ein bräunlichgelber Niederschlag des Doppelnitrits von Kalium und Kobalt. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Wasser aus, welches etwas Natriumacetat und freie Essigsäure enthält, stellt das Filtrat

(das *f* heissen möge), welches das Nickel enthält, bei Seite und wäscht Niederschlag und Filter (welche *h* heissen mögen) mit Alkohol aus.

Bestimmung von Kobalt- und Nickel gleichzeitig.

Die einfachste Art zur gemeinschaftlichen Bestimmung von Kobalt und Nickel beruht auf der Verwendung des Filtrats *k* (S. 726). Man dampft es mit einigen Tropfen Schwefelsäure vollkommen ab, löst den Rückstand in wenig Wasser, übersättigt mit Ammoniak und fällt aus der Lösung Kobalt und Nickel elektrolytisch in einem Platintiegel in

Fig. 299.



Thermosäule.

der Seite 720 für Kupfer angegebenen Art; jedoch braucht man hierzu zwei kräftige Grove- oder Bunsen-Elemente oder eine Thermosäule, und fällt die beiden Metalle auf der Wandung des Tiegels, dessen Gewichtszunahme die Menge derselben angiebt. Eine solche Thermosäule nach Gülchers Konstruktion [1]), welche von Julius Pinsch in Berlin [2]) gebaut wird, ist in Fig. 299 abgebildet. Sie empfiehlt sich überall da, wo Gas zu Gebote steht.

Es werden drei Grössen von 26, 50 und 66 Elementen verkauft, welche bei 1,5, 3,0 und 4,0 Volt eine Stromstärke von drei Ampère liefern. Der Gasverbrauch beträgt 70, 130 und 170 Liter in der Stunde.

In der Bergakademie in Berlin wird der Regel nach die mittlere Grösse verwendet.

---

[1]) Deutsches Reichs-Patent Nr. 44146. — [2]) O., Andreasstr. 72/73.

Kobalt.

Man verbrennt, wenn man Kobalt besonders bestimmen will, das Filter vom Niederschlage *h* (Seite 727) und glüht den Niederschlag in einem Porzellantiegel bei einer Temperatur, die sorgfältig unter dem Schmelzpunkte des Rückstandes gehalten wird, erhitzt in einem Becherglase mit Chlorwasserstoffsäure und etwas Kaliumchlorat.

Man verdampft zur Trockne, löst wieder in drei bis fünf Tropfen Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit kaltem Wasser, setzt etwa 1 g Natriumacetat hinzu und kocht eine Stunde lang, um die kleine, aber stets, mit Ausnahme bei der Rotheschen Methode, gegenwärtige Menge von Eisenoxyd und Thonerde niederzuschlagen, filtrirt, fügt zum Filtrat einen Ueberschuss von Ammoniak und Schwefelammonium und kocht.

Den Niederschlag von Schwefelkobalt (CoS) filtrirt man, wäscht mit etwas Schwefelammonium haltendem Wasser aus, trocknet und glüht in einem Platintiegel. In den erkalteten Tiegel bringt man etwas Salpetersäure, erhitzt und dampft zur Trockne ein. Nun setzt man einige Tropfen Schwefelsäure zu, erhitzt, bis Kobaltsulfat entstanden ist, treibt den Ueberschuss von Schwefelsäure aus, erhitzt schliesslich zur dunkeln Rothglut, lässt im Trockner erkalten und wägt das Kobaltsulfat ($CoSO_4$) mit 37,98 Proc. Kobalt.

Hatte man die beiden Metalle elektrolytisch gefällt und soll in diesem Falle eine Trennung beider Metalle vorgenommen werden, so löst man sie in stark verdünnter Salpetersäure (1 : 3), verdampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in einigen Cubikcentimetern Wasser wieder auf, sättigt die Lösung mit Kaliumnitrit und lässt nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Essigsäure 48 Stunden stehen. War Kobalt zugegen, so bildet sich ein Niederschlag von Kaliumkobaltnitrit. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, mit einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Chlorkalium oder Kaliumsulfat ausgewaschen, darauf in stark verdünnter heisser Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird abgedampft und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wird das reine Kobalt elektrolytisch ausgefällt.

Nickel.

Das zur Seite gestellte Filtrat (*f*) (S. 727) erhitzt man zum Kochen, fügt einen kleinen Ueberschuss von kaustischem Kali zu, kocht einige Minuten, filtrirt und wäscht den Niederschlag von Nickeloxyd mit heissem Wasser aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht aus, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst wieder in drei bis fünf Tropfen Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit

kaltem Wasser auf 50 ccm, setzt 1 g Natriumacetat hinzu, kocht eine Stunde lang, filtrirt etwa vorhandenes Eisenoxyd und Thonerde ab und wäscht mit heissem Wasser. Zum Filtrat setzt man einen Ueberschuss von Schwefelammonium, welches bei Gegenwart von Nickel eine braune Farbe hervorruft, säuert mit Essigsäure an, erhitzt zum Kochen und leitet Schwefelwasserstoff durch die kochende Lösung. Der Niederschlag (Schwefelnickel und freier Schwefel) wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, getrocknet und längere Zeit bei Luftzutritt geglüht. Zu der erkalteten Masse setzt man etwas Ammoniumcarbonat, erhitzt zu dunkler Rothglut, lässt erkalten und wägt als Nickeloxyd, welches 78,59 Proc. Nickel enthält.

Bei Anwendung des elektrolytischen Processes findet man das Nickel aus der Differenz der Gewichte beider Metalle und dem des elektrolytisch gefällten Kobalts.

Vergleich der Methoden.

Die zweckmässigste und auch bei kleinen Mengen sicherste Methode beruht auf der Verbindung der Rotheschen Eisentrennung mit der elektrolytischen Fällung aus der von Kupfer befreiten ammoniakalischen Lösung beider Metalle.

VIII. Bestimmung von Chrom und Vanadin.

1. Chrom.

A. Chrombestimmung bei Gegenwart von Aluminium.

a) Amerikanische Probe (Blairsche Methode[1]).

Man löst 5 g Eisen bei Luftabschluss in einem Kolben mit Kautschukventil in verdünnter Salzsäure (auf jedes Gramm Eisen 5 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 10 ccm Wasser), kocht bis zum Aufhören aller Gasentwickelung, setzt ein Körnchen Natriumcarbonat hinzu und schliesst mit einem massiven Gummistopfen luftdicht, kühlt so schnell wie möglich ab, verdünnt mit luftleer gepumptem kalten Wasser, bis das Gefäss $^3/_4$ voll ist, setzt (ohne zu filtriren) vorsichtig Bariumcarbonat bis zu geringem Ueberschuss unter beständigem Umschütteln hinzu. Die Flüssigkeit muss milchig bleiben. Die entwickelte Kohlensäure lässt man von Zeit zu Zeit nach heftigem Umschütteln entweichen, verschliesst aber jedesmal wieder gut.

Der Niederschlag enthält alles Chromoxyd, aber auch Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Vanadin, Grafit, Kieselsäure. Der grösste Theil des Eisens bleibt als Chlorür in Lösung.

Der Niederschlag wird schnell abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Filter in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst.

Der Niederschlag kann allerdings noch meist aus Schlacke herrührende unlösliche Chrom- und Aluminiumverbindungen enthalten. Bei sehr genauen Bestimmungen muss man daher den Niederschlag glühen. mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure behandeln, zur Trockne verdampfen, mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat schmelzen, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzen und filtriren. Das Filtrat wird dann zu dem Hauptfiltrat gefügt, welches allein der Regel nach zur Bestimmung ausreicht.

Das Filtrat wird gekocht, mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt; das Bariumsulfat wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat hiervon wird eingedampft, mit kaltem

[1]) Vergl. Post, Chem.-techn. Analyse I, S. 473 und Blair, S. 159.

Wasser verdünnt, mit so viel Weinstein- oder Citronensäure versetzt, um das Eisen in Lösung zu erhalten, mit Ammoniak im Ueberschuss (wobei die Flüssigkeit klar bleiben muss) und mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium versetzt. Das niedergeschlagene Schwefeleisen wird abfiltrirt, mit Schwefelammoniumwasser gewaschen, das Filtrat abgedampft, der Rückstand stark geglüht, dann mit 6 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat im Platintiegel geschmolzen (die Schmelze möge *d* heissen), mit Wasser aufgenommen und in eine Schale gebracht. Hier werden 2 bis 3 g Kaliumchlorat zugefügt. Der Rest des Tiegelinhaltes wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und zu der Lösung gefügt, die einen schwachen Ueberschuss von Salzsäure enthalten soll. Man dampft im Wasserbade zur Syrupsdicke ab und fügt dabei etwas Kaliumchlorat zur Zersetzung des Ueberschusses von Salzsäure zu.

Es wird wieder in Wasser gelöst, ein Ueberschuss von Ammoniumcarbonat zugesetzt, um die Thonerde zu fällen, und gekocht bis zur Vertreibung jedes Geruches nach Ammoniak.

Das Chrom ist als Kalium- oder Natriumchromat in Lösung. Man filtrirt die Lösung ab und wäscht mit heissem Wasser aus.

Diese Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, erhitzt, um einen Ueberschuss von Kaliumchlorat zu zersetzen, mit etwas Alkohol versetzt und verdampft, um vorhandene Kieselsäure unlöslich zu machen.

Das Chrom, welches sich jetzt im Rückstande als Chromchlorid befindet, wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak und etwas Schwefelammonium versetzt und gekocht, filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und geglüht. Man wägt das Chrom als Chromoxyd (Cr_2O_3), welches 68,475 Proc. Chrom enthält.

b) Deutsche Probe (Genthsche Methode).

Der Anfang der Probe ist der gleiche, wie unter a), S. 730. Die Schmelze des Rückstandes von der Verflüchtigung der Ammoniumsalze und der Zersetzung der organischen Säuren *d* (s. oben) wird in Wasser gelöst, der Rückstand mit einigen Grammen Ammoniumnitrat in ein Platingefäss gebracht und zur Syrupsdicke, unter zeitweisem Zusatze von Ammoniumnitrat, eingedampft, bis kein Ammoniak mehr entweicht, zuletzt wird etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt. Die Flüssigkeit wird verdünnt und von der Thonerde abfiltrirt. Zum Filtrat fügt man starke, wässerige schweflige Säure, kocht den Ueberschuss daran fort und setzt Ammoniak (bis zur alkalischen Reaction) und etwas Schwefelammonium zu, kocht, filtrirt, wäscht, glüht und wägt das Chromoxyd.

Anwendbarkeit der Proben. Beide Methoden, welche gleich gute Ergebnisse liefern, können, wie unter dem Abschnitte Aluminium gezeigt werden wird, gleichzeitig zur Aluminiumbestimmung benutzt werden.

B. Chrombestimmungen ohne Rücksicht auf Aluminium, Molybdän und Phosphor.

a) Gewichtsanalytische Probe[1]).

Man löst 5 g Eisen in Chlorwasserstoffsäure, schlägt mit Bariumcarbonat nieder, filtrirt und wäscht den Rückstand und Niederschlag, dann setzt man ein frisches Becherglas unter, durchbohrt das Filter und wäscht den Inhalt in das Becherglas, erst mit kaltem Wasser, dann mit heisser verdünnter Salzsäure, schliesslich mit heissem Wasser, setzt dann so viel Chlorwasserstoffsäure zu und kocht, um alles Lösliche in Lösung überzuführen, nämlich Eisenoxyd, Chromoxyd, Thonerde und Bariumcarbonat. Nachdem man aus der Lösung das Barium als Sulfat ausgefällt hat, schlägt man das Chrom als Oxyd mit Ammoniak und etwas Schwefelammonium nieder, kocht alles Ammoniak aus, lässt sich den Niederschlag absetzen und wäscht gut mit heissem Wasser aus. Man trocknet und bringt den Rückstand in einen Platintiegel, wozu auch der von dem besonders verbrannten Filter erhaltene Rückstand kommt, setzt 3 bis 6 g Natriumcarbonat, $^1/_2$ g Kaliumnitrat (bei Roheisen 2 bis 3 g) hinzu, mischt, erhitzt zur Schmelzung und schliesslich zur Zersetzung des Salpeters, kühlt, zieht mit heissem Wasser aus, filtrirt vom Eisenoxyd ab, wäscht mit heissem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und verdampft unter Zusatz von etwas Alkohol zur Trockne, löst wieder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt von der Kieselsäure ab und schlägt im Filtrat Chromoxyd durch Ammoniak und etwas Schwefelammonium nieder, filtrirt, wäscht, trocknet, glüht und wägt als Chromoxyd.

Da in dem Niederschlage Thonerde und Phosphorsäure enthalten sein können, müsste, was unzweckmässig wäre, jetzt erst die Trennung erfolgen; man kann mithin die Methode nur anwenden, wenn Aluminium und Phosphor im Eisen nicht vorhanden ist. Das Gleiche gilt von dem Molybdän.

b) Volumetrische Probe (nach Petersen[2]).

Man oxydirt die durch Erhitzen von 0,5 g chromhaltigem Eisen mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lösung nach Verdünnen mit 100 bis 200 ccm Wasser in Siedehitze mit Chamäleon bis zum Eintritt starker Ausscheidung von Mangandioxyd, filtrirt, lässt erkalten, reducirt die Chromsäure durch Zusatz eines gemessenen überschüssigen Volumens von Ferroammoniumsulfatlösung und titrirt den Ueberschuss der letzteren mit Chamäleon.

---

[1]) Blair, S. 162. — [2]) Nach H. Petersen (Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1884, S. 465).

Da die Reaction ist:

$$6\,FeSO_4 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O,$$

so oxydirt 1 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Ferrosulfat zu Ferrisulfat, folglich ist der titrirte Werth des oxydirten Ferrosulfats an Eisen mit

$$\frac{52,13}{168} = 0,3103$$

zu multipliciren.

C. Chrombestimmung in schwer löslichem Chromeisen.

Ist der Chromgehalt eines Eisens sehr hoch, so dauert die Lösung in Chlorwasserstoffsäure sehr lange. Für diese Fälle ist folgende, von Fresenius und Hintz angegebene Methode zu benutzen[1]):

5 g werden andauernd in einem Strome reinen Chlorgases in einem Verbrennungsrohre aus Glas erhitzt; als Vorlagen dienen drei Peligot-sche Röhren, zwischen deren erster und dritter eine Woulfsche Flasche eingeschaltet wird. Nachdem alles mit Wasser beschickt ist, wird die Erhitzung so geleitet, dass nur wenig Eisenchlorid in die wassergekühlte Vorlage tritt. Nach drei bis vier Stunden lässt man erkalten, entfernt die Vorlage, setzt ein Wasser enthaltendes Rohr davor und verdrängt das Chlorgas durch trockene Kohlensäure.

Das Verbrennungsrohr wird hierauf sowohl an der Stelle, wo das Schiffchen sitzt, als auch, wo das Chromchlorid sich abgesetzt hat, schwach erhitzt und es wird reiner Wasserstoff durchgeleitet. Ein Theil des Chromchlorids geht hierbei in Chromchlorür über und das Ganze wird löslich. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen mit Wasser behandelt, aber es bleibt im Rückstande gewöhnlich noch unzersetztes Chromeisen zurück. Dasselbe wird daher im Sauerstoffstrome erhitzt, darauf im Wasserstoffstrome reducirt und abermals im Chlorstrome behandelt. Nach dem Ausziehen mit heissem Wasser ist dann der Rückstand nur Schlacke.

Die sämmtlichen Auszüge enthalten nun im wesentlichen alles Chrom. Für sehr genaue Bestimmungen muss allerdings der Rückstand nochmals durch Schmelzung aufgeschlossen werden.

D. Chrombestimmung bei Gegenwart von Phosphor.

Da der Niederschlag von Thonerde und Chromoxyd, welcher durch irgend eine der beschriebenen Methoden erhalten wurde, Phosphorsäure einschliesst, falls das Eisen phosphorhaltig war, so muss der Niederschlag

[1]) Stahl und Eisen 1890, I, S. 229.

beider, oder wenn die Oxyde getrennt abgeschieden sind, der jeder Substanz einzeln mit etwas Natriumcarbonat geschmolzen werden, nachdem er vorher gewogen war. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert und der Phosphor als Phosphorsäure durch die Molybdatprobe (Seite 708) bestimmt. Die Menge derselben wird von dem Gesammtgewicht des Niederschlages abgezogen und aus dem Reste die Chrommenge, oder Aluminium- und Chrommenge berechnet.

Vergleich der Methoden zur Chrombestimmung.

Die volumetrische Methode nach Petersen giebt die besten Ergebnisse bei allen Eisenarten, welche nur wenige Procente Chrom enthalten und sich noch in verdünnter Schwefelsäure lösen, anderenfalls ist man gezwungen, die Methode von Fresenius und Hintze zu benutzen.

Im übrigen empfiehlt sich auch hier zuvörderst Rothes Aethermethode (vergl. Seite 680) zur Trennung des Eisens zu benutzen, weil Chrom durch dieselbe ebenfalls vollständig von Eisen getrennt und in die Lösung geführt wird.

2. Vanadin.

Enthält das Eisen Vanadin, so bleibt dasselbe in der vom Chromoxyd abfiltrirten ammoniakalischen Lösung zurück[1]). Bei Zusatz von Schwefelammonium färbt sich dieselbe in diesem Falle roth. Säuert man die schwefelammoniumhaltige Lösung mit Essigsäure an und lässt sie in verkorktem Kolben 24 Stunden stehen, so fällt braunes Schwefelvanadin aus, welches filtrirt, mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und durch anhaltendes Glühen in Vanadinsäureanhydrid umgewandelt wird. Dasselbe enthält 56,10 Proc. Vanadin.

Auch für Vanadin kann die Rothesche Methode Verwendung finden, da dieses sich hierbei wie Chrom verhält.

[1]) Vergl. Post, S. 473.

IX. Bestimmung von Aluminium.

1. Bei Gegenwart von Chrom.

Die Proben zur Chrombestimmung, welche im vorigen Abschnitte (S. 730 und 731) zuerst beschrieben wurden, können ebenso zur Bestimmung von Aluminium benutzt werden. Soll Aluminium allein bestimmt werden, so genügt die Fällung der Thonerde, andernfalls bestimmt man im Filtrate das Chromoxyd.

Die Lösung in starker Chlorwasserstoffsäure, die Fällung mit Bariumcarbonat unter Zusatz bis zur milchigen Erscheinung, ist ebenso, wie unter Chrom angegeben wurde, auszuführen. Der Niederschlag enthält neben Chromoxyd, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Grafit, Kieselsäure u. s. w., auch alle Thonerde.

Es wird nun so schnell wie möglich filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf dem Filter wieder gelöst und mit heissem Wasser ausgewaschen (das Filtrat möge *a* heissen), alles, wie vorher angegeben.

Der unlösliche Rückstand, welcher in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, kann etwas Aluminium enthalten. Für genaue Bestimmungen wird er daher geglüht, mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Trockne verdampft, mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen und der durch verdünnte Salzsäure aus der Schmelze erhaltene Auszug dem Filtrate (*a*) zugefügt.

Das Filtrat wird gekocht und etwas Schwefelsäure zur Ausfällung alles Bariums zugesetzt. Nach dem Absetzen wird filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird verdampft, um die überschüssige Säure zu entfernen, mit kaltem Wasser verdünnt und mit genügender Menge von Weinstein- oder Citronensäure versetzt, um das Eisen in Lösung zu halten. Ein Ueberschuss von Ammoniak und Schwefelammonium fällt das Eisen als Schwefeleisen.

Es wird filtrirt, mit Schwefelammonium gewaschen, das Filtrat im Platintiegel zur Trockne verdampft, zur Zerstörung der Ammoniumsalze geglüht, der Kohlenstoff (aus der Weinsteinsäure) verbrannt und der Rückstand mit 6 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und in einer Porzellanschale mit 2 bis 3 g Kaliumchlorat versetzt. Der Tiegel wird mit Chlorwasserstoffsäure ausgespült und der ganzen Lösung ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure zugefügt. Dann wird zur Syrupsconsistenz auf dem Wasser-

bade verdampft, etwas Kaliumchlorat nach und nach zugesetzt, wieder mit Wasser verdünnt und die Thonerde mit einem Ueberschusse von Ammoniumcarbonat niedergeschlagen (der Niederschlag heisse *b*). Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit Chlorwasserstoffsäure, dampft das Filtrat zur Trockne ein, um alle etwa vorhandene Kieselsäure unlöslich zu machen, löst wieder in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt, setzt zum Filtrate Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschusse, filtrirt auf kleinem, aschenlosem Filter (es heisse *c*), wäscht mit heissem Wasser aus, glüht und wägt als Thonerde (Al_2O_3) mit 53,31 Proc. Aluminium.

Der Niederschlag *b* sowohl als der Niederschlag *c* enthalten Phosphor (Aluminiumphosphat), falls das Eisen phosphorhaltig war; sie müssen daher in diesem Falle mit Natriumcarbonat geschmolzen werden. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert und die Phosphorsäure wird nach der Molybdatmethode (S. 708) bestimmt.

Die Menge der Phosphorsäure wird dann von der Menge der gewogenen unreinen Thonerde abgezogen.

2. Bei Abwesenheit von Chrom.

10 g Eisen werden in einer Platinschale mit Salzsäure gelöst, die Lösung wird verdünnt und filtrirt. Im Filtrat wird der grösste Theil der Säure mit Ammoniak oder Natron abgestumpft, das Eisen mit Natriumhyposulfit reducirt, die Flüssigkeit mit 2 bis 3 ccm gesättigter Natriumphosphatlösung und mit 20 ccm Natriumacetat versetzt. Die Mischung wird $^3/_4$ Stunden lang gesotten, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollständig verschwunden ist.

Der entstehende Niederschlag ist Aluminiumphosphat mit etwas Kieselsäure und Eisenoxyd. Er wird abfiltrirt und mit heisser verdünnter Säure vom Filter in eine Platinschale gewaschen und gelöst. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen und die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt.

In dem auf 100 ccm verdünnten Filtrate wird die Fällung des Aluminiumphosphats in gleicher Weise, wie vorher angegeben, wiederholt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

3. Rothesche Methode.

Die Rothesche Methode (S. 680) ist ganz besonders für Aluminiumbestimmungen geeignet, da damit Aluminium vollständig vom Eisen getrennt und das Aluminium dann bequem in der eisenfreien Lösung bestimmt werden kann. Für diesen Zweck hat sie auch Hauriot vorgeschlagen[1]).

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris, séance du 12 Février 1892.

X. Bestimmmung von Arsen, Antimon und Zinn.

1. Arsen.

a) Schwefelwasserstoffprobe.

Da Eisen bei der Lösung in Chlorwasserstoffsäure einen Gehalt an Arsen nicht als Arsenwasserstoff abgiebt, sondern[1]), wenigstens wenn die Lösung nicht sehr sauer ist, bei der Erhitzung als flockigen Niederschlag von Ferriarsenat absetzt, so ist es möglich, den bei der Schwefelbestimmung nach der Brommethode (S. 695) sich absetzenden Rückstand zur Bestimmung des Arsens zu benutzen.

Sonst, wenn Schwefel nicht oder besonders bestimmt werden soll, löst man 10 g Bohrspäne in 40 ccm Chlorwasserstoffsäure und 100 ccm Wasser, verdünnt mit heissem Wasser auf 750 ccm und leitet 30 Minuten lang einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung, füllt den Kolben bis an den Hals mit Wasser und lässt zwölf Stunden an einem warmen Orte stehen.

Die Lösung, welche nur noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechen darf, wird filtrirt, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen und sammt dem Filter in ein Becherglas gebracht. Der Kolben wird mit 10 bis 20 ccm verdünnter Schwefelkaliumlösung (KHS) ausgespült, und dies ebenfalls in das Becherglas gebracht. Den Gesammtinhalt erhitzt man nun, filtrirt, wäscht mit Wasser, welches etwas Schwefelkalium enthält, aus, säuert das Filtrat schwach mit Chlorwasserstoffsäure an und stellt es an einen warmen Fleck, bis der Schwefelwasserstoffgeruch fast vollständig verschwunden ist. Nun filtrirt man, wäscht mit Wasser aus, trocknet den Niederschlag sammt Filter, zieht den freien Schwefel mit Schwefelkohlenstoff aus, bringt Filter und Niederschlag in ein kleines Becherglas und erwärmt mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat, filtrirt, wäscht mit thunlichst wenig Wasser aus, setzt ein wenig krystallisirte Weinsteinsäure und einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak hinzu und kühlt die Lösung ab.

Sollte sich die Lösung trüben, was bei Gegenwart von Zinn ge-

---

[1]) Nach Wöhler; vergl. auch Blair-Rürup, S. 151.

schieht, so leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff durch die ammoniakalische Lösung, bis der Niederschlag aufgelöst ist.

Dann, oder im Falle die Lösung klar blieb sogleich, fügt man 5 ccm Magnesiamischung (s. S. 707) und die Hälfte des Volumens der Lösung an Ammoniak hinzu, rührt stark um, kühlt ab und lässt so zwölf Stunden stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag [$Mg(NH_4)AsO_4$ + aq.] mit Ammoniakwasser, welches Ammoniumnitrat enthält, wie beim Auswaschen eines Phosphorniederschlages (das Filtrat heisse *a*), trocknet bei etwa 100° C. eine halbe Stunde lang, steigert die Hitze sehr allmählich zur Rothglut und glüht den nicht bedeckten Tiegel (da sich sonst sehr leicht erhebliche Mengen von Arsen durch reducirende Einwirkung der Verbrennungsgase verflüchtigen können) einige Minuten lang stark. Man wägt das Magnesiumpyroarsenat ($Mg_2As_2O_7$) mit 48,39 Proc. Arsen.

b) Destillationsprobe (nach Lundin und Gröndahl).

Man löst 6 g Späne in 60 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, bringt die Lösung in eine Porzellan- oder Platinschale, dampft zur Trockne, glüht, versetzt den Rückstand mit 10 ccm Schwefelsäure und verdampft, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe entweichen. In die vorher abgekühlte Schale setzt man 50 ccm Wasser und verdampft aufs neue, bis der Ueberschuss von Schwefelsäure weggetrieben und das Ferrisulfat krümlich trocken geworden ist. Man bringt die trockene Masse mit 8 bis 12 g fein vertheiltem Ferrosulfat in einen Kolben, setzt 60 ccm starke Salzsäure zu und schliesst den Kolben mit einem durchbohrten Kork, in welchen ein Knierohr eingesetzt ist. Mit letzterem ist eine 50 ccm-Pipette verbunden, deren Ende etwa 12 mm unter den Spiegel des in einem Becherglase enthaltenen Wassers taucht.

Nun erhitzt man bis zum Kochen und dann so lange, bis der weite Theil der Pipette warm wird, was der Regel nach in etwa 20 Minuten geschieht.

Die Arsensäure in der Lösung wird vom Ferrosulfat reducirt und bei Gegenwart der starken Salzsäure als Chlorarsen ($AsCl_3$) überdestillirt.

Man nimmt nun die Flamme fort, bringt die Lösung im Becherglase auf etwa 70° C. und leitet einen starken Schwefelwasserstoffstrom bis zur vollkommenen Sättigung hindurch; treibt den Ueberschuss daran durch einen Kohlensäurestrom aus und filtrirt, sobald nur noch ein schwacher Schwefelwasserstoffgeruch auftritt. Den Niederschlag (As_2S_3) wäscht man mit Wasser, dann mit Alkohol, endlich mit reinem Schwefelohlenstoff aus, trocknet bei 100 bis 110° C. und wägt als Schwefelarsen mit 60,98 Proc. Arsen.

Vergleich der Methoden.

Die Destillationsprobe ist einfacher und liefert bessere Ergebnisse als die unmittelbare Fällung mit Schwefelwasserstoff.

2. Antimon.

Die Antimonbestimmung, welche nur sehr selten erforderlich ist, wird im Anschluss an die Arsenbestimmung vorgenommen; man verdampft aus dem Filtrate von dem Ammonium-Magnesium-Arsenat (*a*, S. 738) den Ueberschuss von Ammoniak, setzt einen kleinen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzu, verdünnt auf etwa 300 ccm mit Wasser und sendet einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch, treibt den Ueberschuss daran durch Kohlensäure aus, filtrirt und wäscht mit Wasser aus. Darauf löst man den Niederschlag auf dem Filter in wenig gelbem Schwefelammonium, lässt die Lösung in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel fliessen und verdampft sie auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird anfangs mit schwacher Salpetersäure erwärmt, wobei man, um Verspritzen zu vermeiden, mit einem Uhrglase bedeckt, dann setzt man etwas starke Salpetersäure hinzu, verdampft zur Trockne, verjagt die gebildete Schwefelsäure und glüht schliesslich einige Minuten über dem Gebläse. Man erhält dann eine grauweisse Masse, antimonige Säure ($SbO_2 = Sb_2O_5 + Sb_2O_3$), welche 78,95 Proc. Antimon einschliesst.

3. Zinn.

Zinn kommt bei Weissblechabfällen und bei Eisen, welches aus denselben nach ihrer Entzinnung hergestellt worden ist (z. B. Flusseisen), in Betracht.

Man verfährt wie bei Arsen und Antimon bis zur Fällung der Sulfide, wäscht mit Ammoniumacetat aus, welches mit Essigsäure etwas angesäuert ist[1]), aus, trocknet, bringt den Niederschlag in einen gewogenen Porzellantiegel, verbrennt das Filter, bringt die Asche zum Niederschlage, setzt etwas Schwefel hinzu, glüht in einem Schwefelwasserstoffstrome, wobei vorhandenes Arsen verflüchtigt wird und Schwefelzinn zurückbleibt. Man glüht das letztere längere Zeit unter Luftzutritt, erhitzt es dann mehrfach stark mit Ammoniumcarbonat, um alle Schwefelsäure auszutreiben, kühlt ab und wägt als Zinnsäure (SnO_2) mit 78,67 Proc. Zinn.

Oder:

Man fällt wie bei Arsen und Antimon mit Schwefelwasserstoff die Sulfide aus, löst den Niederschlag mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, kocht die verdünnte Lösung mit etwas wässeriger schwefliger Säure, erwärmt zur Ausfällung des Antimons mit Eisenspänen, filtrirt von dem abgeschiedenen Antimon ab, wäscht mit ausgekochtem und mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser aus und fällt aus dem Filtrat das Zinn durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Zinnsulfür, welches nach dem Trocknen durch Glühen an der Luft (schliesslich mit Ammoniumcarbonat) in Zinnsäure übergeführt wird.

[1]) Nicht mit Wasser, weil sonst Zinnsulfid durch das Filter geht.

XI. Bestimmung von Wolfram.

Man löst 1 bis 10 g Späne in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, verdampft zur Trockne, löst wieder in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt etwas und kocht. Die Wolframsäure schlägt sich als gelbliches Pulver nieder. Man verdünnt, filtrirt, wäscht mit etwas salzsäurehaltigem, heissem Wasser, schliesslich mit Alkohol und Wasser aus. Im Rückstande ist neben Wolframsäure noch Kieselsäure, Grafit, Titan u. s. w. Man trocknet, glüht Filter und Niederschlag und verbrennt den Kohlenstoff. Den Tiegel lässt man abkühlen, befeuchtet den Niederschlag mit Wasser und fügt etwas Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im Ueberschusse zu, verdampft zur Trockne, glüht zur Vertreibung der Schwefelsäure, schmilzt den Rückstand mit dem Fünffachen an Natriumcarbonat, kühlt ab, löst in Wasser, filtrirt, wäscht mit sodahaltigem Wasser aus, neutralisirt das Filtrat annähernd mit Salpetersäure und kocht die Kohlensäure fort, kühlt etwas ab und fügt einen kleinen Ueberschuss von Salpetersäure hinzu, setzt sodann Mercuronitrat im Ueberschusse und dann in Wasser aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd zu, bis alle freie Säure neutralisirt ist. Das Wolfram wird ganz als Quecksilberwolframat gefällt filtrirt und kann vollkommen frei von Natriumsalzen mit heissem Wasser gewaschen werden. Man trennt den Niederschlag vom Filter, verbrennt das Filter in einem Platintiegel, fügt den Niederschlag bei und erhitzt unter gutem Zug bis zu heller Rothglut. Das Quecksilber verflüchtigt sich und es bleibt nur Wolframsäure (WO_3) übrig, welche gewogen wird und 79,31 Proc. Wolfram enthält.

XII. Bestimmung und Berücksichtigung des Einflusses von Titan.

Titan kommt nicht selten im Eisen vor, oft indessen in so geringer Menge, dass sein Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens verschwindet und seine Bestimmung daher unnöthig wird. Dennoch kann es selbst in geringer Menge Einfluss auf die analytische Methode haben und es soll deshalb nicht nur die Art der Bestimmung an sich, sondern es sollen auch die für die Bestimmung anderer Elemente bei Gegenwart von Titan zu ergreifenden Vorsichtsmaassregeln besprochen werden.

A. Bestimmung des Titans.

1. Fällungsprobe.

Wird titanhaltiges Eisen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so geht ein Theil des Titans in Lösung, ein Theil bleibt im Rückstand. Gleichzeitig bleibt Phosphorsäure im letzteren, während ebenso Phosphorsäure die Fällung des Titans als Titansäure aus der kochenden schwefelsauren Lösung hindert.

Man geht daher wie folgt vor:

Die salzsaure Lösung von 5 g Eisen wird abgedampft, der Rückstand getrocknet und geglüht, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser angefeuchtet, mit fünf bis zehn Tropfen Schwefelsäure und genügend Flusssäure zur Lösung der Kieselsäure versetzt und verdampft, bis Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Dann wird das Ganze mit der drei- bis fünffachen Menge Natriumcarbonat und etwas Natriumnitrat eine halbe Stunde lang geschmolzen, die Schmelze in heissem Wasser gelöst und filtrirt. Hiernach wendet man einen von den zwei folgenden Wegen an:

a) Der Rückstand wird getrocknet, das Filter verbrannt und alles mit dem 15- bis 20fachen Gewicht von Kaliumbisulfat geschmolzen,

wobei mit sehr geringer Erhitzung begonnen und bis zu dunkler Rothglut gesteigert werden muss. Schwefelsäuredämpfe werden dann ausgestossen und auf dieser Temperatur muss die Schmelze einige Stunden lang gehalten werden, bis sie ganz klar ist. In schräger Stellung lässt man den Platintiegel erkalten, löst die Masse in 50 ccm stark schwefligsaurem Wasser, wäscht mit kaltem Wasser nach und filtrirt. Zum Filtrat fügt man 20 g Natriumacetat, etwas Essigsäure (von 1,04 specif. Gewicht), kocht und fällt so die Titansäure.

Die Titansäure schlägt sich flockig und ganz eisenfrei nieder. Man lässt absetzen, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, welches etwas Essigsäure enthält, trocknet, glüht und wägt als Titansäure (TiO_2) mit 60,00 Proc. Titan.

Oder:

b) Der Rückstand wird mit 5 g trockenem Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze abgekühlt und in den Tiegel langsam starke Schwefelsäure gebracht. Sobald das Aufbrausen nachlässt, wird der Tiegel sanft angewärmt und der Zusatz wiederholt, bis alles gelöst ist. Dann erhitzt man bis zum Entweichen reichlicher Schwefelsäuredämpfe, kühlt den Tiegel ab und bringt den Inhalt in 250 ccm kaltes Wasser, fügt 50 ccm einer starken wässerigen Lösung von schwefliger Säure hinzu, filtrirt, wenn nöthig, neutralisirt annähernd mit Ammoniak, lässt bis zur vollständigen Entfärbung stehen, setzt 20 g Natriumacetat und etwas ($^1/_6$ des Volums) Essigsäure von 1,04 specif. Gewicht hinzu, kocht und fällt so die Titansäure.

2. Verflüchtigungsprobe (nach Drown[1]).

Titanhaltiges Eisen wird wie bei der Bestimmung von Silicium (S. 666) mit Chlorgas und bis zur Filtration der Kieselsäure gleich behandelt. Zu dem Filtrat setzt man einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, säuert mit Essigsäure an, kocht, filtrirt, wäscht aus und glüht den Niederschlag.

Der Niederschlag kann etwas Eisenoxyd enthalten, falls Eisenchlorid mechanisch übergerissen war, ferner etwas Wolframsäure, Phosphorsäure u. s. w. Deshalb schmilzt man ihn mit etwas Natriumcarbonat, löst die geschmolzene Masse in heissem Wasser, filtrirt, wäscht, trocknet, glüht den Rückstand, der alles Titan als Natriumtitanat (mit etwas Eisen) enthält, während die Phosphorsäure im Filtrat vorhanden ist.

Man schmilzt nochmals mit etwas Natriumcarbonat, erhitzt im Tiegel mit starker Schwefelsäure und bestimmt die Titansäure, wie vorher beschrieben.

---

[1]) Vergl. Blair, S. 153.

B. Einfluss des Titans bei der Bestimmung anderer Substanzen.

1. Bei Gegenwart von Arsen und Phosphor.

Der gelöste Theil der Schmelze mit Soda und Salpeter, dessen Rückstand das Titan enthielt (S. 741), wird mit Salzsäure angesäuert, mit einigen Tropfen Ammoniumbisulfit versetzt und bis zur Austreibung des Geruches von schwefliger Säure gekocht. Das Arsen wird jetzt durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch einen Kohlensäurestrom wird der Rest des überschüssigen Schwefelwasserstoffs ausgetrieben, das Schwefelarsen (As_2S_3) abfiltrirt und, wenn Phosphorsäure zugegen ist, genügend Eisenchloridlösung zur Bindung aller Phosphorsäure zugefügt. Dann setzt man Ammoniak hinzu, welches einen rothen Niederschlag bildet, fügt hierauf Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, kocht, filtrirt vom Eisenphosphat und basischem Eisenacetat ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung bis zur Syrupsdicke verdampft und die Phosphorsäure mit Citronensäure und Magnesiamischung in von der Bestimmung des Phosphors her bekannter Weise gefällt. Oder man löst den Niederschlag mit wenig Salpetersäure auf dem Filter, engt durch Eindampfen die Lösung ein und fällt die Phosphorsäure durch Zusatz von Molybdänsäurelösung und festem Ammoniumacetat.

2. Bei Gegenwart von Phosphor.

a) Acetatprobe.

Da sich bei der Eindampfung einer Titan und Phosphor enthaltenden Eisenchloridlösung eine Verbindung von Titanphosphat und Eisenoxyd bildet, welche vollständig unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist, so muss man sowohl der Titan- als der Phosphorbestimmung wegen einen anderen Weg einschlagen, als er bei der Phosphorbestimmung gelehrt wurde.

Will man Phosphor nach der Acetatprobe (S. 705) bestimmen, so verfährt man wie früher angegeben, bis der Rückstand von Grafit, Kieselsäure u. s. w. erhalten ist, trocknet diesen, glüht allen Kohlenstoff fort, feuchtet den bleibenden Rückstand mit kaltem Wasser an, setzt fünf bis zehn Tropfen Schwefelsäure und genug Flusssäure zu, um die Kieselsäure zu lösen, verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen.

Inzwischen desoxydirt man das Filtrat des anfänglich erwähnten Rückstandes ebenfalls in gleicher Weise, wie dies für die Arsenbestimmung

oben unter B, 1., beschrieben war, lässt aber, sobald die schweflige Säure ausgetrieben ist, nicht Schwefelwasserstoff durchgehen, sondern kühlt ab und fällt mit Essigsäure u. s. w. Statt nun den Niederschlag zu lösen. nachdem er gewaschen war, trocknet man Filter und Niederschlag, ohne das Filter zu veraschen. Dann wischt man den an den Gefässwandungen anhängenden Niederschlag mit Filtrirpapier ab und fügt dieses zum Hauptniederschlage.

Den ganz trockenen Niederschlag trennt man nun durch Reiben thunlichst vom Filtrirpapier, verbrennt alles Filtrirpapier und bringt die Asche mit dem Niederschlage zusammen in einen Porzellanmörser, reibt alles mit 3 bis 5 g Natriumcarbonat und etwas Natriumnitrat zusammen und bringt es mit dem Rückstande von der Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure zusammen. Man reinigt Mörser und Pistill durch Natriumcarbonat und fügt dies zu, schmilzt eine halbe Stunde, lässt erkalten, löst in heissem Wasser und filtrirt. Der Rückstand enthält alles Titan als Natriumtitanat.

In der filtrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Lösung bestimmt man den Phosphor nach Anleitung der S. 705 u. f. beschriebenen Methode.

b) Molybdatprobe.

Man verbrennt den Kohlenstoff im Rückstande, welcher bei der Lösung (vergl. S. 708) erhalten war, behandelt mit Fluss- und Schwefelsäure, verdampft und erhitzt, bis die Schwefelsäure ausgetrieben ist, schmilzt mit 2 bis 3 g Natriumcarbonat, löst in heissem Wasser, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, engt die Lösung durch Abdampfen ein, fügt 50 ccm Molybdatlösung zu, erhitzt und hält die Flüssigkeit vier Stunden lang auf 40° C. Es wird nun filtrirt, gewaschen und der Niederschlag dem vom Filtrate (*r*, vergleiche Seite 708) erhaltenen zugefügt. Den Niederschlag behandelt man, wie Seite 710 angegeben worden ist.

Der von Behandlung der Sodaschmelze mit heissem Wasser zurückgebliebene Rückstand dagegen enthält alles Titan und wird nach der Seite 741 unter A. 1., a) beschriebenen Methode weiter behandelt.

XIII. Gang einer umfassenden Analyse.

A. Wenn alle Elemente bestimmt werden sollen[1].

Man löst 10 g Eisenspäne in einer Platin- oder Porzellanschale in mässig verdünnter Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade mit einigen Tropfen Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salzsäure ein, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt und übergiesst mit Wasser, filtrirt und wäscht aus. Der Rückstand werde *a* genannt.

1. Untersuchung des Filtrats von *a*.

Das Filtrat wird mit Salpetersäure bis zur vollkommenen Umwandlung des Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz erhitzt; man lässt erkalten, verdünnt stark mit Wasser, versetzt die Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniumcarbonat und erhitzt schnell zum Sieden.

Es fällt (die Gegenwart hinreichender Mengen von Chlorammonium vorausgesetzt) fast alles Eisen als Oxyd, neben etwas Thonerde und Titansäure, falls Aluminium und Titan im Eisen waren (der Niederschlag heisse *b*), während der Rest des Eisenoxyds, etwas Thonerde, Nickel-, Kobalt- und Manganoxydul, Zinkoxyd, die Alkalien und alkalischen Erden in Lösung bleiben. Zur Sicherheit wird der ausgewaschene Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst und abermals gefällt.

Das Filtrat von *b* wird mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt und bis zur Verjagung desselben erhitzt, der Niederschlag wird abfiltrirt, nochmals in Salzsäure gelöst und gefällt. Der Niederschlag sei *c*.

Die bei der ersten und zweiten Fällung erhaltenen Filtrate werden mit Essigsäure angesäuert, concentrirt, mit Ammoniak alkalisch und wieder mit Essigsäure deutlich sauer gemacht. Man fügt Ammoniumacetat hinzu und leitet bei 70° Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Absetzen wird der Niederschlag, welcher *d* heisse, abfiltrirt.

---

[1]) Im wesentlichen nach Graham-Otto, Anorgan. Chem., 5. Aufl., 4 [1], S. 899.

Das Filtrat von *d* wird mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag — er heisse *e* — nach 24 Stunden abfiltrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen.

Das Filtrat von *e* wird in einer Platinschale eingedampft. Im Rückstande werden nach dem Verjagen der Ammoniumsalze die Alkalien und alkalischen Erden bestimmt. Man löst in Salzsäure, dampft ein und wägt, löst wieder, fällt das Kalium mit Platinchlorid als Kaliumplatinchlorid mit 30,5 Proc. Chlorkalium, wägt, zieht das Gewicht des Chlorkaliums von dem des Gemisches ab und erhält den Rest als Chlornatrium.

2. Untersuchung des Rückstandes *a*.

Dieser Rückstand kann neben Eisen: Kohlenstoff, Silicium und Phosphor, ferner Titan, Arsen, Vanadin, Chrom, Molybdän und Barium enthalten.

Man schmilzt ihn mit Natriumkaliumcarbonat und etwas Salpeter, löst in Wasser, scheidet die Kieselsäure, welche Titansäure und Bariumsulfat enthalten kann, ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak in geringem Ueberschusse, filtrirt den Niederschlag *c'* ab, fällt aus der schwach essigsauren und mit Ammoniumacetat versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff bei 70° C. und erhält den Niederschlag *d'*, sodann durch Schwefelammonium und erhält den Niederschlag *e'*.

Das Filtrat muss auf alkalische Erden geprüft werden, was natürlich nur bei ganz genauen Analysen und dann auch unter Benutzung weit grösserer Mengen Eisen, als oben angenommen wurden, geschieht.

3. Untersuchung der Niederschläge *b* bis *e*.

Die Niederschläge *b*, *c* und *c'*, welche alles Eisenoxyd, alle Thonerde und einen Theil der Titansäure, auch etwas Kieselsäure enthalten, werden vereinigt und in einem Schiffchen, behufs Reduction des Eisenoxyds in Wasserstoff geglüht. Aus dem Glührückstande wird das metallische Eisen mittelst stark verdünnter Salpetersäure (1 : 30 bis 40) ausgelöst und nach der Oxydation durch Fällung mit Ammoniak bestimmt.

Der Rückstand (Titansäure, Thonerde, Kieselsäure) wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze mit kaltem Wasser ausgezogen, etwa ungelöst bleibende Kieselsäure entfernt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Titansäure durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und die Thonerde durch Ammoniak niedergeschlagen. Sollte dieser Niederschlag noch Eisenoxyd und Phosphorsäure enthalten, so muss eine Trennung stattfinden. Auch Chrom kann sich in dem Thonerdeniederschlage finden und muss dann bestimmt werden.

In *d* und *d'* können die Sulfide von Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt enthalten sein. Man löst in wenig Bromsalzsäure, erhitzt, bis alles Brom

entfernt ist, und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Im Filtrat werden Kobalt, Nickel und Zink, wie bei Nickel angegeben ist, bestimmt.

Die Niederschläge *e* und *e'* bestehen aus Mangansulfür und werden zur Bestimmung von Mangan benutzt.

Alle übrigen Elemente bestimmt man besonders oder in Gruppen, wie vorher beschrieben worden ist.

B. Wenn von der Bestimmung seltener vorkommender Elemente Abstand genommen werden darf[1]).

Es werden abgewogen:

1. Für die Bestimmung des Kohlenstoffs 2 bis 5 g (je nach dem voraussichtlichen Gehalte) feine Späne.

2. Für die Bestimmung von Silicium, Mangan, Kupfer, Nickel, Chrom, auch Aluminium 5 bis 10 g.

3. Für die Bestimmung von Phosphor 1 bis 3 g.

4. Für die Bestimmung von Schwefel 5 g.

1. Der Kohlenstoff wird nach der Kupferchloridammoniummethode (Seite 612) und mit darauf folgender Verbrennung, entweder nach der Chrom- und Schwefelsäuremethode (S. 625) oder — unter der Voraussetzung, dass das Laboratorium einen mit Gas zu heizenden Verbrennungsofen besitzt — im Porzellanrohre mit Sauerstoff und Luft (S. 621) unter Benutzung des Geislerschen Kaliapparates mit Phosphorsäureanhydrid in dem Trockenröhrchen (S. 629) als Kohlensäure bestimmt.

2. Das Eisen wird in 50 bis 100 ccm gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei die Schale mit einem Uhrglase bedeckt bleibt. Man dampft dann ab und trocknet schliesslich die Salzmasse, nachdem sie in kleine Klümpchen gedrückt ist, auf dem Drahtnetzgestell (S. 660) oder auf dem Sandbade. Nach dem Erkalten übergiesst man mit 20 bis 40 ccm Chlorwasserstoffsäure, erwärmt, setzt dann 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach dem Abkühlen die Kieselsäure ab behufs Wägung und Berechnung des Siliciums (S. 660).

Das Filtrat wird zunächst über freiem Feuer bis auf etwa 150 ccm eingedampft, die Schale dann mit einem Uhrglase bedeckt. Es werden 20 bis 40 ccm schwache Salpetersäure (1,2 specif. Gewicht) zugegeben und nach der heftigen Einwirkung derselben wird die nun vollständig oxydirte Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Das Abdampfen wiederholt man noch zweimal mit je 25 ccm Salzsäure, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen.

---

[1]) Die beschriebene Methode wird regelmässig in dem Eisenprobirlaboratorium der Bergakademie in Berlin benutzt.

Die Lösung, welche alles **Kupfer**, **Mangan**, **Nickel**, **Chrom** und **Aluminium** enthält, wird nunmehr nach dem Rotheschen Verfahren (S. 680) weiter behandelt und die Metalle werden nach dem bei diesen einzeln angegebenen Verfahren bestimmt.

3. Zur **Phosphorbestimmung** wird das Eisen mit 15 bis 50 ccm schwacher Salpetersäure in einem Rundkolben von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt gelöst, die Lösung wird über freier Flamme eingedampft, der Rücktand allmählich über einem Drei- bis Sechsbrenner erhitzt, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen und alle Kohlenstoffverbindungen zerstört sind. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in 25 bis 50 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure, kocht diese fort, erhitzt den Rücktand gelinde, um nur die freie Salzsäure auszutreiben, lässt erkalten, löst in 10 bis 30 ccm schwacher Salpetersäure, verdünnt mit ebensoviel Wasser, filtrirt und fällt den Phosphor nach der Molybdänsäuremethode (S. 708).

4. **Schwefel** wird nach dem Bromverfahren bestimmt (S. 695). Die Lösung wird übrigens aufbewahrt, um, falls eine der Bestimmungen von Mangan, Kupfer, Nickel, Chrom und Aluminium bei Anwendung der Rotheschen Methode missglückt sein sollte, eine geeignete Hülfslösung zu haben, welche ebenfalls nach derselben Methode behandelt werden kann.

XIV. Bestimmung der Gase im Eisen.

Gase können im Eisen in Blasen und anderen Hohlräumen eingeschlossen, oder zwischen den Molecülen eingelagert, oder endlich mit dem Eisen legirt sein.

Eine Unterscheidung zwischen diesen verschiedenen Zuständen giebt es nicht. Bohrt man unter Luftabschluss einen Hohlraum an, so darf man annehmen, dass das darin enthaltene Gas so lange in einen luftleeren Raum ausströmt oder abgesaugt werden kann, bis der Hohlraum mit einem Gase von entsprechendem Druck erfüllt ist.

Wie weit indessen hierbei das zwischen den Molecülen ausgesonderte Gas mit entweicht, ist nicht zu entscheiden.

Zur Ausscheidung des zwischen den Molecülen eingelagerten Gases gehört ebenso, wie zur Zerstörung von Wasserstofflegirungen, höhere Temperatur, welche für den ersten Fall anscheinend die Schmelztemperatur des Eisens weit übersteigen muss. Denn während des Abkühlens bis zum Erstarrungspunkte scheidet das Eisen viel Gas aus; es muss mithin bei den in den üblichen Oefen erreichbaren Temperaturen eine grössere Bindekraft für Gase haben, als im erkalteten Zustande.

A. Gewinnung der Gase.

1. Aussaugemethode.

Die Methode des Aussaugens der Gase ist von Graham angegeben worden. Sie ist für Blasenräume und für Eisenspäne im kalten und erhitzten Zustande anwendbar. Sollen Gasräume, Blasen- oder Hohlräume, ihres Gasinhaltes entleert werden, so wird das fragliche Eisenstück unter Quecksilber oder unter Wasser gebracht.

Man muss sich hierbei zuvörderst versichern, dass das Eisen nicht etwa Oeffnungen besitzt, welche die Blasen- oder Hohlräume mit der atmosphärischen Luft in Verbindung setzen, sonst könnte man einfach

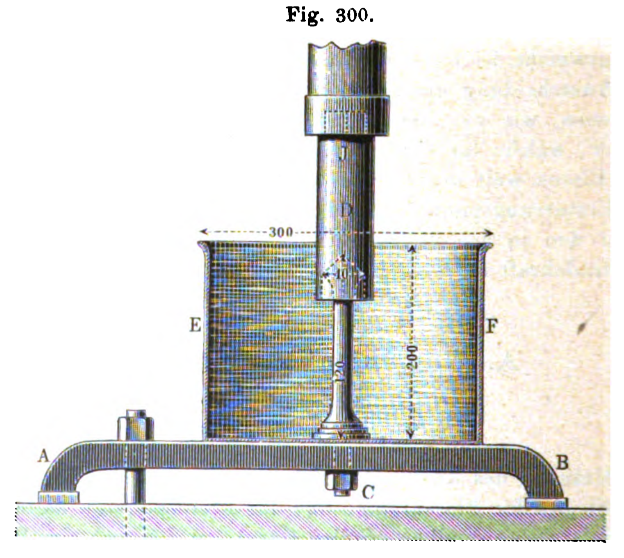
atmosphärische Luft absaugen. Man prüft das zu untersuchende Eisenstück daher zuvörderst unter Wasser in einem luftentleerten Raume auf seine Gasdichtigkeit, oder man saugt, wenn darin verschiedene Räume enthalten sind, deren einige mit der Luft in Verbindung stehen mögen, alles darin enthaltene Gas ab, ehe man zum Anbohren eines Hohlraumes schreitet.

Die über dem Hohlraume gelegene Fläche des Eisenstückes bearbeitet man durch Drehen oder Hobeln, legt eine durchbohrte Gummischeibe auf und presst auf diese die ebenfalls glatt bearbeitete Flansche einer gasdichten Röhre, welche die mit Hahn versehene, sich seitlich abzweigende Ableitung trägt, während in ihre obere, mit Gummidichtung versehene Oeffnung ein gehärteter Stahlstift eingesetzt ist. Nachdem der Raum durch eine Quecksilberpumpe luftleer gemacht ist, wird der Stahlstift in den Hohlraum eingeschlagen und wieder herausgezogen, so dass das eingeschlossene Gas in das Eudiometer ausströmt.

2. Bohrmethode.

Eine zweite Methode ist die des Anbohrens. Bei dieser Methode wird nicht nur das Gas der bei der Bohrung getroffenen Hohlräume, sondern zum Theil auch das zwischen den Molecülen eingelagerte gewonnen.

Fig. 300.



Gasbohrer.

Man benutzt einen feststehenden Bohrer[1]) von etwa 120 mm Länge, der am Boden eines mit Wasser oder besser mit Quecksilber gefüllten

[1]) Stahl und Eisen 1882, S. 537.

Gefässes *EF* durch den Bügel *AB* (Fig. 300) befestigt ist. Das anzubohrende Stück *D*, welches vermittelst eines Zapfens *J* mit der Maschine verbunden ist, wird gedreht, während der Bohrer selbst feststeht.

Während sich bei Benutzung des Bohrers mit Wasser oder Wasserdampf die Arbeit sehr leicht vollzieht, wird der Bohrer schnell stumpf, wenn er bei Anwendung von Quecksilber nicht besonders benetzt wird. In diesem Falle thut man gut, zuerst ein Loch von geringer Tiefe zu bohren und dahinein etwas Wasser in gemessener Menge zu bringen.

Der Bohrer darf sich nicht erhitzen, um Wasserzersetzung zu vermeiden. Müller[1]) empfiehlt zwei Stunden Bohrzeit für ein 150 mm tiefes Bohrloch mit einem 40 mm breiten, angeschärften Bohrer bei dichtem, eine halbe Stunde Zeit bei porösem Material.

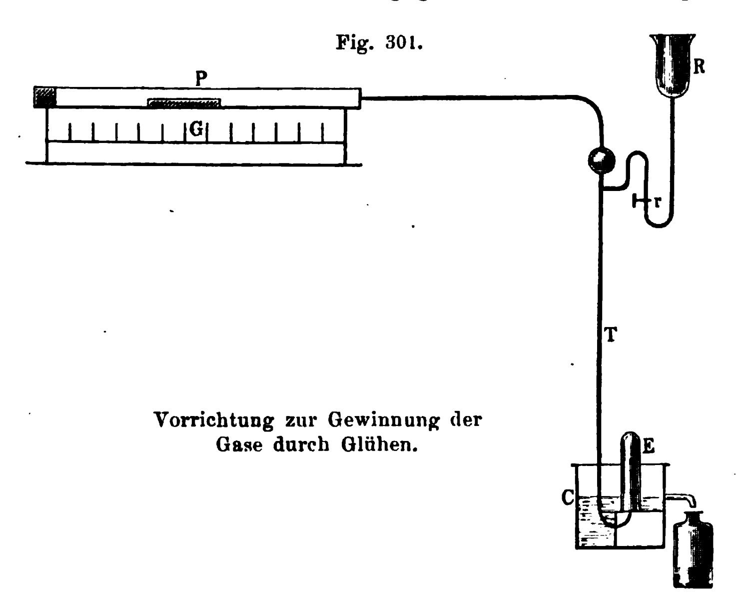
Statt Wasser und Quecksilber kann auch Oel oder eine die Gase nicht absorbirende Flüssigkeit zum Absperren genommen werden, aber das Bohren geht immer schwieriger von statten, als bei Benutzung von Wasser; am günstigsten wirkt Seifenwasser.

Mit einem stumpfen Bohrer erhält man, wie Snelus nachgewiesen hat, mehr Gas, als mit einem scharfen, weil die einzelnen Krystalle stärker zerkleinert werden.

3. Glühmethode.

Zur Glühmethode werden Eisenspäne oder kleine Eisenstücke benutzt. Diese werden in ein inwendig glasirtes Porzellanrohr gebracht

Fig. 301.



Vorrichtung zur Gewinnung der Gase durch Glühen.

[1]) Stahl und Eisen 1882, S. 539.

und erhitzt. Das Rohr *P* (Fig. 301 a. v. S.) steht an einem Ende mit einer Barometerröhre *T* in Verbindung, deren oberer Theil einen durch Hahn *r* absperrbaren Vorrathsraum *R* für Quecksilber trägt, während deren unterer Theil in ein mit Quecksilber gefülltes Becken *C* taucht. Man erzeugt im Porzellanrohre eine thunlichst vollständige Luftleere und dreht den Hahn der Barometerröhre zu. Nun wird das Eisen erhitzt und das entweichende Gas in einer mit Quecksilber gefüllten, graduirten Röhre aufgefangen, bis das Volumen sich nicht mehr vermehrt.

Die Methode hat den Nachtheil, dass die bei gewöhnlicher Temperatur bereits durch das Vacuum abgesaugten Gase nicht berücksichtigt werden können.

B. Analyse der Gase.

1. Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Die Gase können Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ammoniak enthalten.

Die Analyse beruht zum grössten Theil auf der Absorption einzelner Bestandtheile und der ermittelten Volumendifferenz vor und nach der Absorption.

Kohlensäure absorbirt man durch kaustisches Kali, Sauerstoff durch Pyrogallussäure, Kohlenoxyd durch Kupferchlorid. Statt der Pyrogallussäure ist folgende Lösung in Vorschlag gebracht worden[1]):

40 g Eisenvitriol, 30 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat: $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$) und 60 g Kalihydrat werden, jedes für sich, zu 100 ccm gelöst, zu 5 Raumthln. der Seignettesalzlösung wird 1 Raumthl. der Eisenvitriollösung gefügt und der weisse Niederschlag wird durch Zusatz von 1 Raumthl. Kalilauge zu einer klaren gelben Flüssigkeit gelöst, welche energisch Sauerstoff absorbirt und sich dabei grün färbt.

Wasserstoff wird durch Verbrennung mit einem Ueberschuss von Sauerstoff über Palladiumschwamm oder Palladiumasbest bestimmt.

Der Regel nach nimmt man den Gasrest als Stickstoff an.

Die Bestimmung der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds erfolgt hinter einander in derselben Probe, nach den in einem nachfolgenden Abschnitt über die Proben der Ofengase angegebenen Methoden.

Wasserstoff bestimmt man dagegen der Regel nach für sich oder nach Absorption der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des grössten Theiles von Kohlenoxyd in einer besonderen Probe.

Man benutzt hierzu am zweckmässigten den Hempelschen Apparat, welcher in Fig. 302 abgebildet ist und dessen Anwendung unter dem Abschnitte: Ofengasproben beschrieben werden wird. In *A* befindet

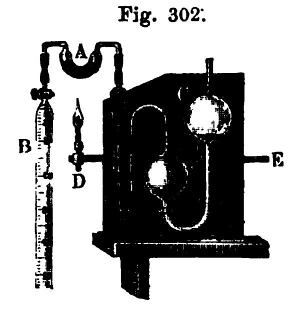
[1]) Stahl und Eisen 1891, S. 486 (de Koninck).

sich das Rohr mit Palladiumasbest oder Palladiumschwamm, welches durch die Flamme *D* des Gasrohres *DE* erhitzt wird.

Ist im Gase kein Kohlenoxyd vorhanden, so wird durch Oxydation nur Wasser gefunden, welches sich condensiren lässt. Zwei Drittel der Contraction sind Wasserstoff. Ist dagegen Kohlenoxyd vorhanden, so muss die bei der Verbrennung entstandene Kohlensäure zuerst durch Kalilauge absorbirt werden. Die Menge des Wasserstoffs ist dann zwei Drittel der ersten weniger ein Drittel der zweiten Contraction.

Palladiumasbest, welchen man zweckmässiger als Palladiumschwamm anwendet, wird folgendermaassen bereitet: Man löst [1]) 1 g Palladium in Königswasser, dampft zur Trockne und löst den Rückstand in wenig Wasser, fügt einige Cubikcentimeter einer kalt gesättigten Lösung von Natriumformiat und so viel Natriumcarbonat hinzu, dass die Lösung eine stark alkalische Reaction zeigt. Sodann bringt man in dieselbe 1 g weichen, langfaserigen Amiant, welcher die gesammte Flüssigkeit aufsaugt und eine dickbreiige Masse bildet. Diese lässt man bei gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich schwarzes, fein zertheiltes Palladium auf der Asbestfaser niederschlägt, weicht den Asbest wieder in warmem Wasser auf, wäscht ihn vollständig mit Wasser aus, trocknet ihn bei 100° C. und hebt ihn in gut verschlossenen Gefässen auf.

Fig. 302.



Palladiumasbest-Apparat.

Die Verbrennung geschieht mit Luft oder Sauerstoff, unter Ueberleitung über den erwärmten Palladiumasbest, in derselben Weise, wie dies in dem Abschnitte „Gasproben“ angegeben werden wird.

Sauerstoff ist in fast allem Flusseisen enthalten, ehe es durch Mangan, Silicium oder Aluminium einer Desoxydation unterworfen wurde.

Man bestimmt ihn mit ausreichender Genauigkeit durch Glühen der vollkommen reinen und trockenen Späne in reinem und vollkommen trockenem Wasserstoffgas. Das sich bildende Wasser wird in einer gewogenen, mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllten Röhre aufgefangen.

Der hierbei benutzte **Wasserstoff** muss zur Reinigung durch eine Lösung von Bleioxyd in Kaliumhydroxyd, durch ein im gelinden Glühen erhaltenes Rohr mit platinirtem Asbest, concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure geleitet werden, ehe er in das Glasrohr tritt, welches das Eisen enthält, und welches bei 18 mm Durchmesser 700 mm Länge haben sollte. Die andere Seite des Rohres muss zuerst mit einer Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure verbunden sein. 30 bis 40 Minuten Glühen genügen [2]).

---

[1]) Vergl. Blair, S. 257 u. Post 1, 102. — [2]) Post 1, S. 475 u. Ledebur in Stahl und Eisen 1882, S. 195.

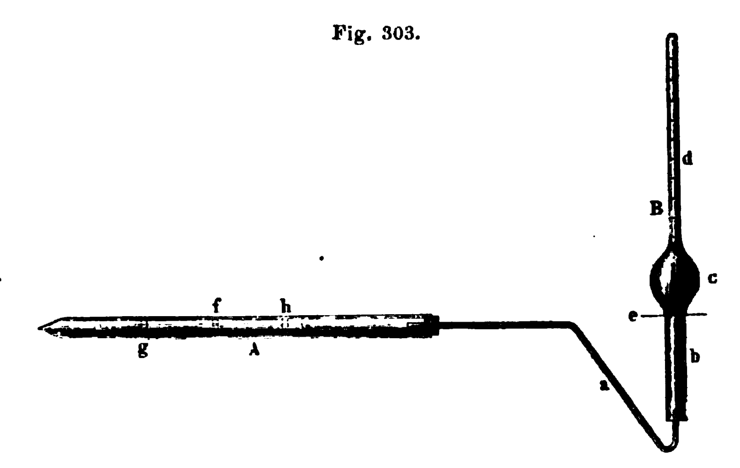
2. Stickstoff und Ammoniak.

Der im Eisen (nicht in den Blasenräumen) eingeschlossene Stickstoff bildet bei der Lösung in Salzsäure nur zum Theil Ammoniak.

Stickstoff ermittelt man daher in der Weise, dass man das vorher sorgfältig gewaschene und von anhängender Luft[1]) befreite Eisen in Stücken (nicht Spänen oder Pulver) in Chlorwasserstoffsäure löst, die Lösung, welche einen Theil des Stickstoffs als Chlorammonium enthält, mit Kalk destillirt und das entweichende Ammoniak durch Auffangen in titrirter Schwefelsäure bestimmt.

Auch im Rückstande kann indessen Stickstoff bleiben; man glüht ihn daher mit Natronkalk und leitet das entstehende Ammoniak wieder in

Fig. 303.



Vorrichtung zur Bestimmung des Stickstoffs.

titrirte Schwefelsäure. Auch kann man zur Verbrennung im Rückstande Mercurisulfat anwenden und bedient sich dazu des in Fig. 303 abgebildeten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Verbrennungsröhre von 30 cm Länge, welche bis *g* mit etwa 12 g Magnesium- oder Natriumcarbonat gefüllt, dort mit einem Asbestpfropfen versehen, von *g* bis *f* mit der Mischung des Rückstandes, der bei 130° getrocknet war, mit Mercurisulfat (Quecksilberoxydsulfat) gefüllt, wieder mit Asbestpfropfen versehen, von *f* bis *h* mit grobem Bimssteinpulver gefüllt, dem etwas Mercurisulfat beigemengt war, wieder mit Asbestpfropfen, endlich mit Bimssteinstücken versehen ist, welche mit Kaliumbichromat gekocht und damit erkalten gelassen worden waren.

[1]) Vergleiche Seite 455 u. f. und Fresenius, Quant. Analyse 2, 433.

Das Gasleitungsrohr a reicht in eine (nicht mit dargestellte) Quecksilberwanne, in der sich auch das Absorptions- und Messrohr B umgestürzt findet.

In dem anfangs ganz mit Quecksilber gefüllten Rohre lässt man zunächst Kalilauge (1 Thl. Kaliumhydroxyd und 2 Thle. Wasser) aufsteigen, so dass die Kugel c bis auf etwa 10 ccm gefüllt ist, dann 15 ccm einer gesättigten klaren Lösung von Gerbsäure. Der Quecksilberspiegel steht bei e.

Man erhitzt in gewohnter Weise, zuerst die Hälfte des Carbonats im hinteren Rohrende, zur Vertreibung der Luft aus der so lange noch offenen Rohrspitze, erwärmt dann gf gelinde, darauf fh zur Rothglut, dann die Mischung, bis alle Gasentwickelung aufhört. Schliesslich werden die im Apparate befindlichen Gase durch die Austreibung der Kohlensäure aus der zweiten Hälfte der Carbonate entfernt.

Das Rohr B kommt nun in eine Wasserwanne, wo Quecksilber und Lauge ausfliessen. Unter Berücksichtigung von Thermometer- und Barometerstand wird aus dem Volumen das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Ullgren giebt folgende Vorschrift:

Man behandelt etwa 2 g Späne mit einer Auflösung von 10 g krystallisirtem Kupfervitriol und 6 g geschmolzenem Kochsalz. Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, fügt man Kalkmilch zu und verfährt wie vorher. Damit vermeidet man die Nothwendigkeit, die beim Lösen sich entwickelnden Gase aufzufangen.

Ammoniak, welches fertig gebildet im Eisen vorhanden war, kann nur in dem bei Kälte ausgebohrten Gase durch Einführen in titrirte Schwefelsäure gefunden werden. Sein Stickstoffgehalt muss von dem gefundenen gesammten Stickstoffgehalte abgezogen werden.

XV. Bestimmung des Eisens.

Der Regel nach berechnet man den Eisengehalt als Rest der Probe nach Bestimmung aller anderen Elemente. Um indessen sicher zu gehen, nichts übersehen zu haben, empfiehlt sich ab und zu noch eine Eisenbestimmung.

A. Titration.

Da nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch Arsen und Kupfer erst entfernt sein müssen, ehe der Eisengehalt genau bestimmt werden kann, so muss man folgendermaassen verfahren:

10 g Eisen werden mit 60 ccm reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht gelöst. Es wird bis zum gelinden Sieden erhitzt, bis alles Eisen gelöst ist, abgedampft, am Ende mit etwa 5 g Ammoniumnitrat, zur Trockne unter Umrühren eingedampft und so lange erhitzt, bis alle Nitrate und kohligen Substanzen zerstört sind.

Der Rückstand wird mit rauchender Salzsäure erhitzt, bis alles Eisenoxyd gelöst ist. Man leitet durch die salzsaure Lösung bei 70° Schwefelwasserstoff, filtrirt, kocht die Lösung unter Einleiten von Kohlensäure, um die Hauptmasse des Schwefelwasserstoffs auszutreiben, entfernt dessen letzten Rest durch Zusatz von reichlichen Mengen Quecksilberchlorid und titrirt, ohne den Niederschlag abzufiltriren, mit Kaliumbichromat, bis man durch die Tüpfelprobe, welche im folgenden Abschnitte beschrieben werden wird, mit Ferricyankalium kein Eisenferridcyanür mehr findet, dann zurück mit einer Eisenchlorürlösung von bekannter Stärke, bis gerade wieder die Eisenferridcyanürreaction eintritt. Zieht man die Menge der Lösung des Bichromats, welche der Hülfseisenchlorürlösung entspricht, von der Gesammtmenge ab, so findet man die dem Eisen der Probe entsprechende Menge, aus der das Eisen berechnet wird.

B. Aetherprobe.

Das Eisen wird nach der Aetherprobe (vergl. S. 680 u. f.) von den meisten anderen Metallen getrennt, wie S. 685 beschrieben war. Aus der ätherischen Eisenchloridlösung wird darauf nach Zusatz von 20 bis 30 ccm Wasser der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. In der verbleibenden Eisenlösung wird der Eisengehalt durch Titration mit Zinnchlorür, wie im Abschnitte „Eisenerze", Seite 773, beschrieben wird, bestimmt.

C. Elektrolyse (nach Classen und v. Reis).

Die salz- oder schwefelsaure Lösung von 0,1 bis 0,2 g Eisen wird mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss erhitzt und das Eisen durch eine kräftige Thermosäule oder zwei Bunsenelemente auf der als Elektrode dienenden Platinschale abgeschieden, wie bei der Elektrolyse vom Nickel und Kobalt (S. 727) beschrieben ist.

Ist Mangan zugegen, so schlägt sich dieses erst nach dem Eisen nieder; es zeigt sich im Anfang durch rothe Färbung am positiven Pole. Ist der richtige Zeitpunkt versäumt, so muss die gefällte Substanz nochmals gelöst und elektrolysirt werden [1]).

Auch Aluminium stört die reine Fällung des Eisens nicht. Man prüft, bevor das Aluminium ausfällt, die Lösung auf Eisenfreiheit durch Schwefelammonium. Sollte Thonerde bereits ausgefallen sein, so muss auch hier eine wiederholte Lösung stattfinden, die indessen durch einfachen Zusatz von Oxalsäure ohne Unterbrechung des Processes geschehen kann.

[1]) Vergl. ausführliche Vorsichtsmaassregeln in: Classen, quant. chem. Analyse durch Elektrolyse.

DRITTER ABSCHNITT.

DIE BESTANDTHEILE

DER

EISENERZE,

DER ZUSCHLÄGE UND OFENFUTTER-MATERIALIEN, DER SCHLACKEN, DER FESTEN BRENNSTOFFE. DIE BESTIMMUNG DES SPECIFISCHEN GEWICHTES

UND DIE

UNTERSUCHUNG DER OFENGASE.

I. Eisenerze.

Probenahme.

Ist es bei der Probenahme von metallischem Eisen schwierig, reine Eisenspäne zu erhalten, weil häufig Fett, Wasser und Luft daran haften, so ist es bei Probenahme von Eisenerzen schwierig, eine den Durchschnittsgehalt darstellende Probe zu bekommen.

Am sichersten entnimmt man die Proben beim Entladen der ankommenden Förderwagen, welche das Erz auf die Halde schütten und zwar während des Schüttens, oder aber bei der Erzanfuhr zum Hochofen.

Hierbei ist es zweckmässig, jede Schaufel voll, welche beim Aussturze etwa zu drei, fünf oder sieben verschiedenen Zeiten genommen wird, über ein Sieb laufen zu lassen, um so das Feine und Grobe zu trennen.

Beide Theile werden für sich behandelt, das Grobe zerstossen, in einen Haufen gestürzt, aus dem wieder Mittelproben entnommen werden u. s. f., bis endlich eine Probe des Groben in der Korngrösse des Feinen erzielt ist; diese wird nach dem ursprünglichen Gewichtsverhältnisse des Groben und Feinen mit letzterem gemischt.

Man entnimmt 1 kg auf 10 t, d. h. $^1/_{10000}$ und sperrt die Probe sogleich in eine luftdicht verschliessbare, verzinnte Kanne oder ein Glas.

Feuchtigkeitsprobe.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts nimmt man etwas über 0,5 kg der Probe, zerkleinert diese Menge thunlichst schnell, mischt sie gut durcheinander, wägt genau 0,5 kg ab und trocknet in einem Wasser- oder Luftbade bei 100° C., bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt, der Regel nach 12 Stunden (abends bis morgens).

Die Wage muss so empfindlich sein, dass sie bei 0,5 kg Belastung noch 0,1 g deutlich angiebt. Das des hygroskopischen Wassers beraubte

Erz benutzt man am besten für weitere analytische Bestimmungen. Man zerreibt es zu feinem Pulver, trocknet es nochmals bei 100° und bringt es noch warm in ein Glasgefäss mit eingeschliffenem Glasstopfen.

I. Bestimmung des Eisengehaltes.

1. Titrirproben.

A. Herstellung der Lösung.

a) Unter Berücksichtigung des Eisengehaltes im unlöslichen Rückstande.

Zeigt sich an einer kleinen Probe des sehr fein gepulverten Erzes bei qualitativer Untersuchung, dass ein Rückstand bei der Lösung in Chlorwasserstoff- oder in Schwefelsäure noch eisenhaltig ist, so löst man die abgewogene Probe von 1 g in etwa 10 ccm Salzsäure und erhitzt, bis die Säure keinen Einfluss mehr ausübt. Enthält das Erz (wie Kohleneisenstein) kohlige Substanz, so fügt man etwas Kaliumchlorat zu.

Dann wird zur Trockne eingedampft, in 5 ccm Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst, mit 10 ccm Wasser abgedampft, absetzen gelassen und in eine Kochflasche mit 50 bis 75 ccm Inhalt abgegossen. Der Rückstand wird auf ein kleines Filter gebracht und mit kaltem Wasser in thunlichst kleinen Mengen ausgewaschen. Das Filter wird dann in einem Platintiegel verbrannt und der Inhalt des Tiegels nach der Abkühlung mit 20 bis 30 Tropfen Schwefelsäure und zweimal so viel Fluorwasserstoffsäure übergossen. Man erhitzt langsam, dampft die Flusssäure ab, lässt die Flüssigkeit abkühlen, verdünnt etwas und fügt das Ganze zur ursprünglichen Flüssigkeit.

Sollte auch so noch Eisen im Rückstande bleiben, so muss der Tiegel bis zur Austreibung der Schwefelsäure erhitzt werden. Dann setzt man 5 g Kaliumbisulfat ($KHSO_4$) hinzu, schmilzt, bis alle schwarzen Punkte verschwunden sind, lässt abkühlen und löst das Salz im Tiegel mit heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure.

Zuweilen widersteht das Eisenoxyd an sich, namentlich wenn das eisenhaltige Material aus chemischen Fabriken stammt und durch Glühprocesse erhalten war, der Lösung durch Säure. In diesem Falle reducirt man es zuvörderst durch einen Wasserstoffstrom bei langsamer Erhitzung und unter Abkühlung in dem Wasserstoffstrome.

In anderen Fällen genügt eine Schmelzung mit Kalium-Natriumcarbonat.

b) Ohne Berücksichtigung des Eisengehaltes im unlöslichen Rückstande.

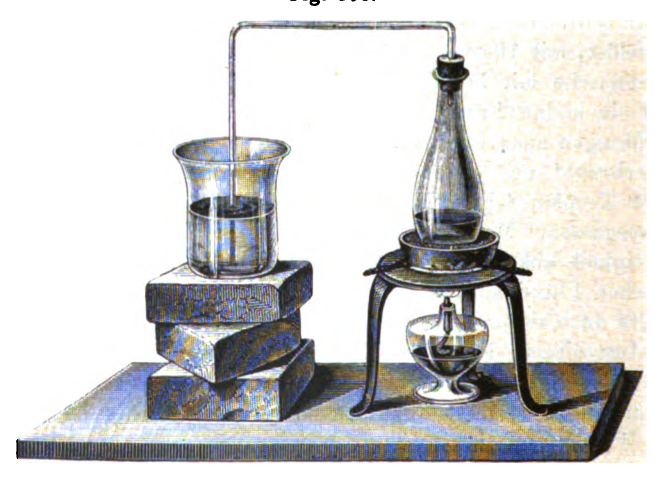
Für gewöhnliche eisenhüttenmännische Betriebsproben kann der kleine, im Rückstande zurückbleibende Eisengehalt unberücksichtigt bleiben. In diesen Fällen löst man 1 g Erz, wenn angänglich in Schwefelsäure, sonst in Chlorwasserstoffsäure in der Kochflasche, auf deren Hals ein Trichter mit schräg abgeschnittenem Rohre aufgesetzt wird, auf dem Sandbade und benutzt die Lösung ohne Filtration, auch ohne bei dem Uebergiessen in das Messgefäss Rücksicht auf etwa mitkommende Theile des Rückstandes Werth zu legen.

c) Wenn das Eisen als Oxydulsalz titrirt werden soll.

Soll das Eisen in der Form des Oxyduls bestimmt werden, so ist es ein vergeblicher Zeitaufwand, wenn man die Oxydation desjenigen Theiles, der im Erze bereits als Oxydul vorhanden war, durch Luftzutritt gestattet.

In diesem Falle mischt man zu dem Erze vor dem Einguss der Säure ein Stückchen Natriumbicarbonat und setzt auf das Kochfläschchen

Fig. 304.



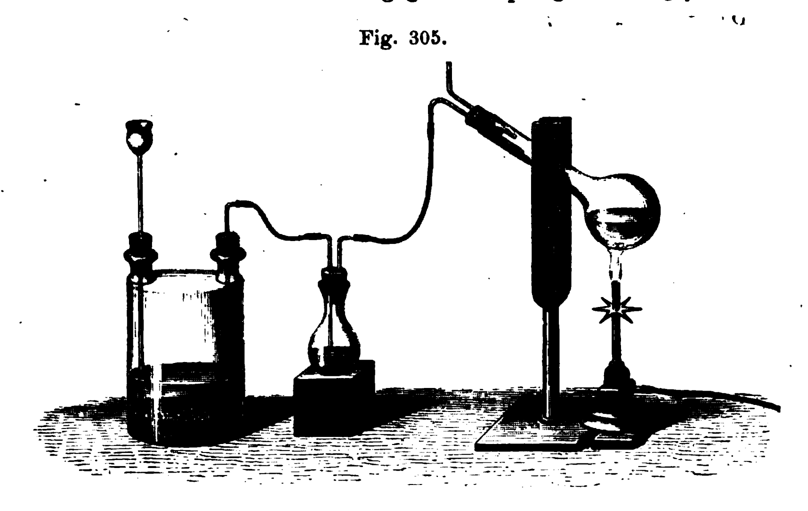
Lösung ohne Oxydation.

einen Stopfen mit Gummiventil (geschlitzter Gummiröhre mit Glasstab im oberen Theile).

Hat man standhafte Kochflaschen zu Gebote, so kann auch auf die Kochflasche ein mit einem doppelt umgebogenen Glasrohre ausgerüsteter Stopfen gesetzt werden (Fig. 304). Das freie Ende des Rohres taucht in ausgekochtes Wasser. Sobald die Lösung vollendet ist, lässt man

durch Abkühlung der Kochflasche, indem sie vom Feuer genommen wird, genügend viel von dem Wasser zurücktreten, um eine solche Verdünnung zu erzielen, dass eine erneute Oxydation in kurzer Zeit ausgeschlossen erscheint. Hierbei ist Vorsicht gegen Zerspringen nöthig, und man

Fig. 305.



Lösung unter Kohlensäurestrom.

umwickelt daher die Kochflasche vor dem Rücktritt des Wassers mit einem Handtuche.

Am sichersten verhütet man eine Oxydation des als Oxydulsalz vorhandenen Eisens beim Durchleiten eines Kohlensäurestroms durch das Lösungsgefäss.

Der Apparat hierzu ist in Fig. 305 abgebildet [1]).

Nach der Lösung lässt man im Kohlensäurestrome erkalten.

In den meisten Fällen genügt das Verfahren unter Anwendung des Gummiventils vollständig.

B. Reduction der Lösung, wenn das Eisen in Form des Oxydulsalzes bestimmt werden soll.

Soll das Eisen ganz als Oxydul bestimmt werden, so wird in das Kochfläschchen nach vollendeter Lösung ein Stückchen Zink eingehangen.

Das Zink, welches frei von Eisen und Blei sein muss, kann man zwar in Form von Granalien benutzen, bequemer ist aber die Form der Stängelchen, welche man am besten in einer Form aus lithographischem Steine oder einer eingefetteten Eisenform (sogenannter Kaliform) giesst.

---

[1]) Nach Fresenius, Quant. Analyse I, S. 280.

Die Zinkstängelchen werden durch Eintauchen in Quecksilber oberflächlich amalgamirt, was den Zusammenhang vergrössert, dann mit einem Platinnetze umhüllt und an einem Platindrahte in die Kochflasche gehangen, in welcher sich die filtrirte oder nicht filtrirte Lösung befindet.

Das Eisenoxydsalz wird desoxydirt, denn:

$$Fe_2Cl_6 + Zn = 2\,FeCl_2 + ZnCl_2$$

oder

$$Fe_2O_3 \,.\, 3\,(SO_3) + Zn = 2\,FeSO_4 + ZnSO_4.$$

Gleichzeitig bildet der Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure die entsprechenden Zinksalze unter Wasserstoffentwickelung, z. B.:

$$2\,HCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,H.$$

Währenddessen bleibt der Hals der Kochflasche durch einen kleinen Trichter verschlossen, der den Gasaustritt gestattet.

Sollte die Lösung trübe oder roth gefärbt werden, so fügt man einige Tropfen Säure zu.

Bei salzsaurer Lösung ersieht man die vollendete Desoxydation ungefähr an der eintretenden Farblosigkeit, welche durch Zufügung einiger Tropfen Salzsäure auch nicht wieder in einen gelben Ton übergeht.

Bei schwefelsaurer Lösung kann man durch Prüfung eines Tropfens derselben auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Kaliumsulfocyanidlösung die Reduction nachweisen, nach deren Vollendung keine oder doch nur eine ganz schwache Rothfärbung eintreten darf.

In allen Fällen, namentlich aber, wenn sich eine Trübung der Lösung gezeigt haben sollte, fügt man eine Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser allmählich zu.

An Stelle des Zinks kann man zur Reduction Ammoniumbisulfit (NH_4HSO_3) anwenden.

Dies muss geschehen, wenn die Erze Titan enthalten, welches bei der Reduction mit Zink eine rothe oder blaue Färbung durch Reduction der Titansäure in Titanoxyd giebt.

Man setzt in diesem Falle zu der Lösung, deren Volumen 40 ccm nicht überschreiten soll, zuerst Ammoniak bis zum Beginn eines dauernden Niederschlages, schüttelt um und fügt 5 ccm einer concentrirten Lösung von Ammoniumbisulfit zu, schüttelt wieder und erwärmt sanft, bis die rothe Farbe der Lösung verschwindet, dann bis zum Kochen. Sobald die Lösung ganz farblos ist, setzt man verdünnte Schwefelsäure (10 ccm mit 20 ccm Wasser) zu, kocht längere Zeit bis zum Austreiben der schwefligen Säure und verdünnt.

Endlich kann man auch noch Zinnchlorür zur Reduction anwenden, jedoch ist das zeitraubend und umständlich. Man löst das Erz jedenfalls in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt und kocht, fügt eine klare Lösung von Zinnchlorür ($SnCl_2$) mit etwa 10 g Zinn auf das Liter zu, bis die Färbung verschwindet, dann tropfenweise bis zum Aufhören der

Reaction mit Kaliumsulfocyanid. Sollte man zu viel Zinnchlorür zugegeben haben, so muss dieses wieder durch Oxydation mittelst Kaliumbichromat oder besser Quecksilberchlorid unschädlich gemacht werden.

C. Oxydation der Lösung, wenn das Eisen in Form des Oxydsalzes bestimmt werden soll.

Die Oxydation des in einer Lösung enthaltenen Eisenoxydulsalzes in Oxydsalz geschieht am besten durch Zusatz von kleinen Mengen Kaliumchlorat in Form von Krystallen und darauf folgendes Kochen bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, weniger zweckmässig durch Zusatz von Bromwasser oder von Kaliumpermanganat, am ungünstigsten ist die Benutzung von Bariumsuperoxyd, welches rein nur schwer zu erhalten ist.

Die vollständige Ueberführung alles Oxydulsalzes in Oxydsalz wird durch die Tüpfelprobe auf einer Porzellanplatte mit Kaliumeisencyanid, wobei keine blaue Färbung erfolgen darf, geprüft.

D. Eisenbestimmung in Oxydulsalz-Lösungen durch Oxydation.

a) Kaliumpermanganatprobe.

Herstellung der Kaliumpermanganatlösung.

Kaliumpermanganat = $KMnO_4$ kommt in sehr reinen Krystallen im Handel vor. Von diesen werden etwa 4 g [1]) zu einem Liter in destillirtem Wasser gelöst und in einer dunkelfarbigen Flasche unter gutem Glasstopfenverschluss in dunklem Raume aufbewahrt. Dieses Salz oxydirt Eisenoxydul in einer schwefelsauren Lösung:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O,$$

d. h. 316,2 Gew.-Thle. Kaliumpermanganat oxydiren 560 Gew.-Thle. Eisen.

Büretten.

Mit der Permanganatlösung wird eine Bürette gefüllt. Obwohl die Quetschhahnbürette sehr bequem ist, giebt man wegen des reducirenden Einflusses des Gummis bei häufigem Gebrauche doch der Glashahnbürette den Vorzug. Quetschhahnbüretten sind in Fig. 307 (a. f. S.) mit zugehörigem Ständer, Quetschhähne in Fig. 308 u. 309 (S. 767) abgebildet [2]).

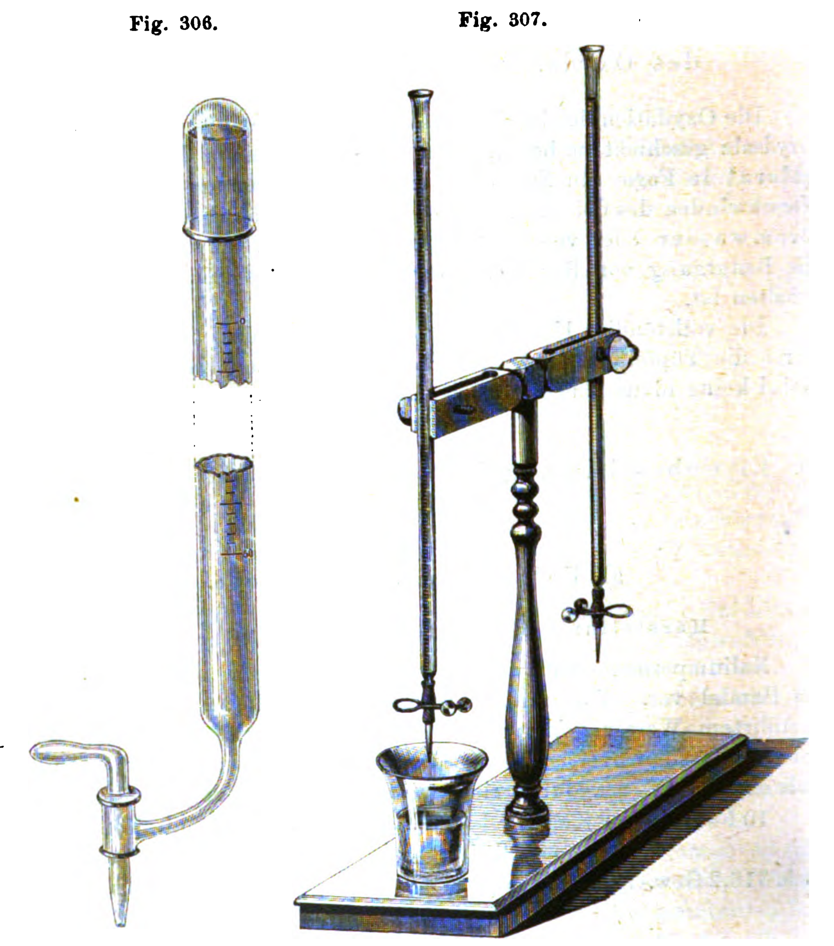
Eine Glashahnbürette, bei deren Ankauf darauf zu sehen ist, dass der Hahn gut schliesst — man hilft mit sehr wenig Fett nöthigenfalls

---

[1]) Genauer 3,727. — [2]) Vergl. Fresenius, Quant. Analyse 1, S. 40 u. f.

nach —, und dass das abgebogene Stück etwas Fall nach dem Hahne zu hat, muss nach dem Gebrauche und der Reinigung der Bürette behufs der Aufbewahrung mit dem ganzen unteren Theile in Wasser tauchen, während die Bürette selbst mit Wasser gefüllt bleibt. Eine Glashahn-

Fig. 306. Fig. 307.



Glashahnbürette. Quetschhahnbüretten.

bürette ist in Fig. 306 dargestellt. Sie wird, so lange sie unbenutzt steht, am oberen Ende mit einem Bechergläschen bedeckt.

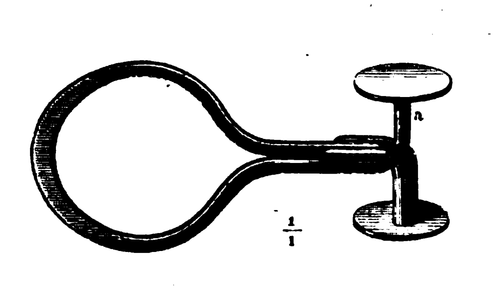
Abgelesen wird der Stand einer undurchsichtigen Flüssigkeit, wie es die Permanganatlösung ist, unter Hinterhaltung eines weissen Papiers am oberen Rande, der Stand einer durchsichtigen Flüssigkeit dagegen unter Hinterhaltung eines schwarz und weissen Papiers (Schilderhäuschen) am unteren Rande, wie Fig. 310 zeigt.

Titerstellung.

Die Titerstellung geschieht auf folgende Weise:

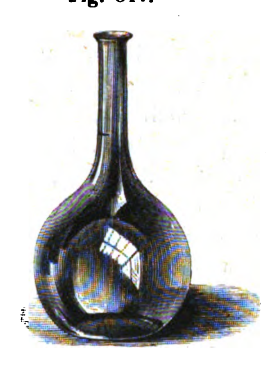
a) Durch Eisenammoniumsulfat, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 6H_2O$, welches 14,2857 Procent oder fast genau $^1/_7$ Eisen enthält. Von dem reinen

Fig. 308.



Quetschhahn.

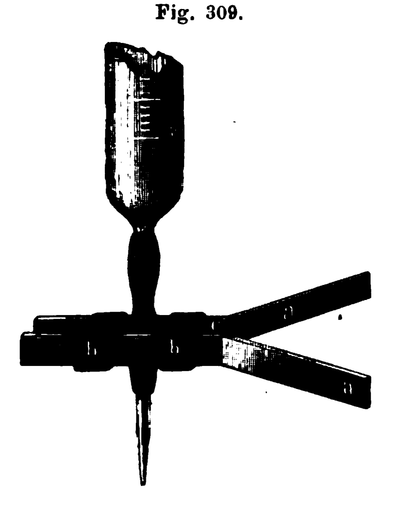
Fig. 311.



Messflasche.

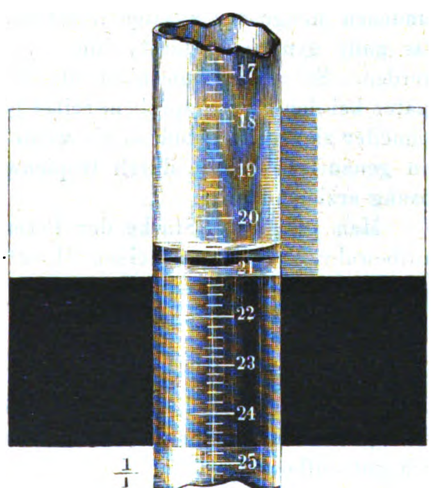
und trockenen Salze, in möglichst kleinen, klaren Krystallen, da grob krystallisirtes leicht Mutterlauge eingeschlossen enthält, wägt man 70 g

Fig. 309.



Quetschhahn.

Fig. 310.



Schilderhäuschen.

ab, löst in 500 ccm Wasser, fügt einige Cubikcentimeter Schwefelsäure zu und verdünnt auf 1000 ccm. Von dieser Lösung bringt man zur jedesmaligen Titerstellung 50 ccm in eine Messflasche von 250 ccm (Fig. 311),

kühlt auf Zimmerwärme ab, verdünnt bis zum Strich, schüttelt um und zieht zu jeder Probe 50 ccm mit einer Pipette, die oben und unten mit Theilstrich versehen ist, in ein Becherglas ab.

Man hebt im übrigen die stark schwefelsauer gemachte Lösung in einer gut verschlossenen Flasche auf, worin sie lange Zeit hindurch vollständig haltbar ist.

Nun beginnt man mit der Vorprobe. Man lässt unter beständigem Umschwenken oder unter Umrühren mit einem Glasstabe in die eisenhaltige Lösung, welche sich entweder in einem Kochkolben oder in einem Becherglase befindet, welches auf einem weissen Papier oder auf einer Milchglasplatte steht, jedesmal thunlichst genau, aber möglichst schnell. 2 ccm Flüssigkeit aus der anfänglich gerade auf 0 eingestellten Bürette ab und sieht dann auf die Flüssigkeit. Ist keine Rothfärbung vorhanden, so fährt man mit je 2 ccm fort, bis die Rothfärbung eintritt. Das in wenigen Secunden erlangbare Ergebniss ist dann nur, dass zwischen zwei geraden Cubikcentimeter-Theilstrichen die Reaction liegt, z. B. zwischen 10 und 12 ccm.

Nun behandelt man eine zweite mit der Pipette entnommene Probe von 50 ccm so, dass unter kräftigem Umrühren die niedrigste Zahl der gefundenen, z. B. 10 Cubikcentimeter, zugelassen und dann von Theilstrich zu Theilstrich mit je 0,2 ccm bis zur bleibenden Färbung fortgefahren wird.

Die dritte gleich grosse Probe giebt dann, nach Zusatz der gefundenen Menge der zweiten Reaction, bei Zulassung einzelner Tropfen das ganz genaue Resultat, eine vierte kann zur Controle ausgeführt werden. So erhält man nicht nur bei der Titerstellung, sondern auch später bei den Eisenerzproben, selbst bei ganz unbekanntem Eisengehalte, schneller sichere Ergebnisse, als wenn man sogleich bei der ersten Probe ein genaues Ergebniss durch tropfenweises Zulassen der Permanganatlösung erzielen wollte.

Man pflegt die Stärke der Permanganatlösung, welche bei guter Aufbewahrung mehr als einen Monat lang unverändert bleibt, so zu wählen, dass 1 ccm Lösung 6 bis 10 g Eisen entspricht.

An Stelle des Doppelsalzes von Eisen-Ammoniumsulfat benutzt man auch

b) Eisenvitriol: Der gewöhnliche krystallisirte ist unbrauchbar. Der durch Umkrystallisiren erhaltene dagegen, welcher der Formel $FeSO_4 + 7 HO$ entspricht, enthält genau 20,14 Proc. Eisen und lässt sich gut aufbewahren.

c) Oxalsäure: Man stellt sich reine Oxalsäure aus der käuflichen dar, indem man dieselbe mit lauwarmem destillirten Wasser nur so lange behandelt, als noch eine nicht unbedeutende Menge ungelöst zurückbleibt, dann filtrirt und krystallisiren lässt. Die Krystalle trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur auf Fliesspapier; sie haben die Zusammensetzung $C_2O_3, H_2O + 2 H_2O$ und das Aequivalent 63. Man löst

6,3 g zu 1 Liter in Wasser auf, nimmt hiervon zum Gebrauch eine kleinere Quantität, etwa 50 ccm, die also 0,315 g krystallisirter Oxalsäure entsprechen, verdünnt mit Wasser, fügt etwas (6 bis 8 ccm) concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf 60° C. Tröpfelt man nun Chamäleonlösung zu, so wird die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt nach der Formel:

$$5\,C_2O_3 + 3\,SO_3 + 2\,KMnO_4 = 10\,CO_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4.$$

Es entspricht daher im Vergleich zu der oben angeführten Formel 1 Aeq. Oxalsäure = 2 Aeq. Eisen[1]), mithin sind jene 50 ccm mit 0,315 Säure = 0,28 g Eisen. 0,28 dividirt durch die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung giebt daher die Menge Eisen, welche durch 1 ccm aus Oxydul in Oxyd übergeführt wird.

Die Probe verlangt vollständig reine und trockene Oxalsäure, und die letzte der beiden Eigenschaften ist nicht leicht zu erreichen.

d) Eisen: Man wendet am besten alten Klaviersaitendraht an, welcher ungefähr 99,5 Proc.[2]) metallisches Eisen enthält, während der Rest aus Kohlenstoff, Silicium u. s. w. besteht. Für genaue Analysen ist galvanisch niedergeschlagenes Eisen vorzuziehen. Percy's Vergleiche des letzteren mit dem ersteren ergaben für den zu den Proben gebrauchten Draht 99,534, 99,420, 99,706, 99,592 und 99,537 Proc. metallischen Eisens. Man löst den Draht, etwa 0,2 g, in einem langhalsigen Kolben in Schwefelsäure unter einer Kohlensäureatmosphäre und verdünnt mit kaltem Wasser auf etwa 200 ccm, oder man löst bei Luftzutritt und reducirt etwa oxydirtes Eisen nach den oben mitgetheilten Regeln und lässt dann aus der Bürette die Maassflüssigkeit unter den nachher für die eigentliche Probe anzugebenden Regeln hinzu, bis die betreffende Reaction eintritt. Zeigt die Flüssigkeit nicht die angemessene Stärke, so corrigirt man sie. Dividirt man die gewogene Eisenmenge (0,2) durch die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter, so erhält man die Menge des Eisens, welches in irgend einer Lösung als Oxydul vorhanden war und durch 1 ccm der Maassflüssigkeit in Oxyd übergeführt wird.

Vergleich der Titerstellungsmittel. Es empfiehlt sich neuer Klavierdraht nicht, weil er heutigen Tages meist erheblich manganhaltig ist, vielmehr bewährt sich für die Praxis die Titerstellung mit dem Doppelsalz am meisten, wenn man nur dafür sorgt, dass dieses Salz gut verschlossen aufbewahrt bleibt.

Ausführung der Probe.

Die saure Lösung von 1 g Erz, in welcher entweder alles oder ein Theil des Eisens sich als Oxydulsalz befindet, wird aus dem Lösungskolben

[1]) $2\,KMnO_4 + 5\,C_2O_3 + \cdots = 10\,CO_2 + \cdots$ und
$2\,KMnO_4 + 10\,FeO + \cdots = 5\,Fe_2O_3 + \cdots$

[2]) Nach Fresenius 99,7 Proc.

in einen $1/_4$ Liter-Kolben gebracht, nachdem in den letzteren ein kleines Stückchen Natriumbicarbonat geworfen war.

Sollte die Flüssigkeit nach der Reduction nicht reichlichen Ueberschuss an Schwefelsäure haben, so bringt man jetzt 5 ccm dazu, verdünnt bis auf den Theilstrich, kühlt ab, wenn die Flüssigkeit nicht Zimmertemperatur hat, und füllt abermals bis zum Theilstrich auf, setzt den Glasstopfen auf und schüttelt gut um, bis sich beim Durchsehen gegen das Licht keine Schlieren mehr zeigen.

Nun werden je 50 ccm abpipettirt, in eine Kochflasche oder in ein Becherglas gebracht und damit wird, wie beim Titerstellen, Vorprobe, Fertigprobe und Kontrolprobe angestellt, während die Kochflasche geschüttelt oder die Flüssigkeit im Becherglase mit einem Glasstabe umgerührt wird.

Die bleibende blassrosa Farbe ist auch hier das Kennzeichen der Vollendung der Probe.

Bei der Fertigprobe stellt man den Kolben auf weisses Papier und lässt nun unter beständigem Umschwenken die Chamäleonlösung zu. Anfangs verschwindet die rothe Färbung sehr rasch, allmählich langsamer, während die Erzlösung nach und nach gelblich gefärbt wird; je langsamer die rothen Tropfen verschwinden, um so vorsichtiger setzt man zu, bis schliesslich mit einem Tropfen plötzlich die rosa Farbe sich der ganzen Flüssigkeit mittheilt. Man liest die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter ab. Oft verschwindet die rothe Färbung in kurzer Zeit wieder. Man lässt dann zur Controle noch einen Tropfen hinzu, wonach die rothe Farbe wieder sofort erscheinen muss. Der Zusatz von Schwefelsäure zu einer salzsauren Lösung erhöht die Deutlichkeit dieser Reaction.

Vorsichtsmaassregeln und Anwendbarkeit der Probe.

Setzt man die Maassflüssigkeit zu schnell hinzu, oder bewegt man die Erzlösung nicht hinlänglich, oder ist letztere nicht hinlänglich sauer, so nimmt sie eine braune Farbe an und setzt einen braunen Niederschlag ab, der sich nicht immer wieder auflöst. Er besteht aus Mangandioxyd und Eisenoxyd. Ist die Lösung nicht hinlänglich verdünnt, oder noch warm gewesen, so entwickelt sich Chlor und die Probe wird falsch. Bei einem grossen Ueberschuss von Säure, namentlich von Salzsäure, verschwindet die rosa Farbe am Ende der Reaction so schnell, dass man keine scharfe Grenze ziehen kann, daher ist es nothwendig, die freie Chlorwasserstoffsäure nach der Reduction abzustumpfen und Schwefelsäure hinzuzufügen. Die Nachtheile, welche ein Ueberschuss von Salzsäure hervorruft, können indessen durch Zusatz von Mangansulfat ($MnSO_4$) oder auch durch Zusatz von Kaliumbisulfat ganz beseitigt werden.

Eisenerze, welche organische Substanzen enthalten, müssen geröstet oder wenn sie roh gelöst sind, filtrirt werden, weil durch die organischen

Theile die Uebermangansäure gleichfalls zerstört wird. In der Praxis ist es besser, für derartige Erze diese Probe nicht anzuwenden. Will man salzsaure heisse Lösungen oder solche von Eisenerzen mit organischen Bestandtheilen (Kohleneisenstein, Raseneisenerze) titriren, so verfährt man nach der Chromatprobe.

Wie Eisenoxydulsalze wirken:

1) Zinnchlorür, weshalb beim Reduciren ein Ueberschuss daran Fehler hervorruft.

2) Kupferoxydulsalze, welche in Oxydsalze übergehen, aber bei den vorliegenden Analysen nicht zu fürchten sind.

3) Manganoxydulsalze nur, wenn sie concentrirt oder neutral sind, nicht aber im sauern und stark verdünnten Zustande.

Dagegen sind ohne Einfluss:

1) Zinksalze.

2) Die Oxydsalze der genannten Metalle.

3) Die schwefelsauren und phosphorsauren Salze von Erden und Alkalien, sowie die Chloride derselben.

b) Chromatprobe.

Herstellung der Chromatlösungen.

Kaliumbichromat ist $K_2Cr_2O_7$. Das Salz, welches man kauft, ist meist hinreichend rein, sonst lässt es sich durch Umkrystallisiren leicht in diesen Zustand überführen. Man erhitzt das reine Salz in einem Porzellantiegel, bis es eben geschmolzen ist, giesst es auf einen Porzellanteller aus und lässt es unter dem Trockner erkalten, wobei es von selbst zerbirst, und wägt dann die nöthige Menge ab [1]). Man löst $^1/_{10}$ Aequivalent des trocknen Salzes, oder 14,759 g in destillirtem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, so kann man damit 0,6 Aeq. = 16,8 g Eisen aus Oxydul in Oxyd verwandeln, d. h. 1 ccm der Flüssigkeit entspricht 0,0168 g Eisen; oder man löst 8,785 g, dann entspricht 1 ccm 0,01 g oder wenn man 1 g Erz abwägt, enthält dasselbe so viel Procente Eisen, als man Cubikcentimeter verbraucht. Man bewahrt die Lösung in wohl verschlossenen Flaschen auf und kann sie dann unverändert über ein Jahr lang erhalten. Es wird zwar stets Wasser verdampfen, aber dies condensirt sich wieder im inneren leeren Raum der Flasche und macht nur ein gutes Umschütteln vor jedesmaligem Gebrauch nöthig.

Die Reaction ist:

$$6\,FeCl_2 + 14\,HCl + K_2Cr_2O_7 = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O,$$

d. h. 294,4 Gew.-Thle. Kaliumbichromat oxydiren 366 Gew.-Thle. Eisen oder 5,783 g des Bichromats, gelöst in 1 Liter Wasser, geben eine Lösung, von der 100 ccm gleichwerthig 0,66 g Eisen sind.

---

[1]) Vergl. Fresenius, S. 235.

Die sehr gute Haltbarkeit der Chromatlösung ist da ein Vorzug gegenüber der Permanganatlösung, wo selten titrirt wird.

Titerstellung.

Um den Titer der Chromatlösung festzustellen, wendet man genau dieselben Mittel, wie bei der Permanganatlösung an, d. h. man führt zuerst das Eisen der Lösung von bekanntem Eisengehalte, wenn es nicht ganz als Oxydul vorhanden war, in Oxydul über und setzt in verschiedenen Proben (Vor-, Fertig-, Kontrolprobe) die Chromatlösung in grösseren oder geringeren Mengen bis zur vollendeten Oxydation des Eisens zu, jedoch ist das Ende der Reaction nicht durch Färbung, wie beim Permanganat, sondern nur durch eine Tüpfelprobe festzustellen.

Man setzt zu diesem Zwecke eine Anzahl Tropfen von Kaliumeisencyanidlösung auf eine Porzellanplatte und daneben nach dem Zulassen von Bichromat und guter Mischung je einen Tropfen der Eisenlösung. Sobald an Stelle der blauen Färbung, welche allmählich grün erscheint, eine bräunlichgelbe Trübung eintritt, wenn beide Tropfen mit einem reinen Glasstabe zusammengerührt werden, so ist die Probe vollendet.

Mehr als bei der Permanganatprobe ist es hier nöthig, Vor-, Fertig- und Kontrolprobe anzuwenden, da einerseits sonst die Probe zu viel Zeit in Anspruch nimmt und andererseits durch die Entnahme zahlreicher Tropfen Ungenauigkeiten entstehen, welche nicht kontrolirbar sind.

Ausführung der Probe.

Man löst 1 g Erz in Salzsäure, reducirt durch Zink, prüft, wenn nöthig, einen Tropfen der Lösung auf vollendete Reduction durch Rhodankalium, giesst in einen $^1/_4$ Liter-Kolben, füllt auf, zieht 50 ccm mit der Pipette in ein Becherglas ab, säuert der Vorsicht halber noch mit etwas Chlorwasserstoffsäure an und macht die Vorprobe mit je 2 ccm Chromatlösung, wonach jedesmal eine Tüpfelung vorgenommen wird, dann die Fertigprobe und die Kontrolprobe bis zum Aufhören jeder grünlichen und Eintreten der bräunlichgelben Färbung des Tropfens.

Anwendbarkeit der Probe.

Die Probe hat den Vorzug, dass sie auch bei Ueberschuss von Salzsäure, in der Hitze und bei Erzen mit organischen Bestandtheilen ausgeführt werden kann; aber sie erfordert so viel mehr Zeit als die Permanganatprobe, dass man sie nicht unnöthiger Weise benutzt.

E. Eisenbestimmung in Oxydlösungen durch Reduction.

Ist das Eisen ganz oder grösstentheils als Oxyd im Erze enthalten, so oxydirt man den Rest, falls alles Eisen bestimmt werden soll,

und reducirt durch Zinnchlorür oder Jodkalium, oder man löst unter Luftabschluss und bestimmt ebenso das vorhandene Oxyd.

a. Zinnchlorürprobe.

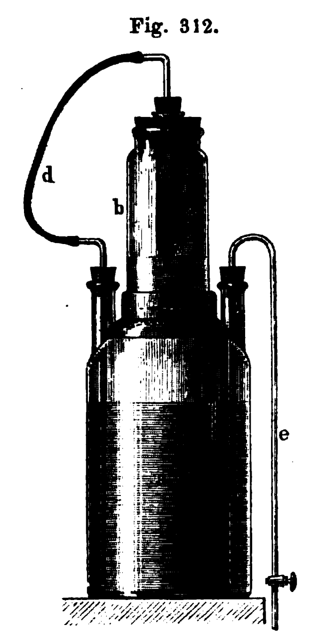
Herstellung der Zinnchlorürlösung.

Zinnchlorür und Eisenchlorid geben Zinnchlorid und Eisenchlorür in chlorwasserstoffsaurer Lösung

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2\,FeCl_2.$$

Käufliches krystallisirtes Zinnchlorür löst man in Chlorwasserstoffsäure mit Zusatz von etwas Zinnfolie. Die so erhaltene klare, concentrirte Lösung wird mit Wasser und Salzsäure, z. B. 120 g Zinnchlorür, zwei Liter Salzsäure, fünf Liter Wasser, verdünnt. Diese Lösung wird in der nebenstehend abgebildeten Flasche, Fig. 312, so aufbewahrt, dass Kohlensäure bei Entnahme von Flüssigkeit in den Raum über dem Flüssigkeitsspiegel nachdringt. Vor dem Zusammensetzen des Apparates hat man die über der Flüssigkeit befindliche Luft durch Einleiten von Kohlensäure auszutreiben. *a* enthält das Zinnchlorür, *b* aussen Salzsäure, innen Marmor, durch *d* wird die Kohlensäure nach *a* geleitet, durch *e* die Zinnchlorürlösung abgezapft.

Fig. 312.



Zinnchlorürbehälter.

Titerstellung.

Man stellt den Titer der Zinnchlorürlösung mit **Eisenchloridlösung** von bekanntem Gehalte. Ein geeignetes Salz zur Titerstellung ist der käufliche Eisen-Alaun, welcher in Wasser unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst wird.

Der Eisenalaun ist entweder $K_2SO_4, Fe_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$ oder $(NH_4)_2SO_4, Fe_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$ Der letztere ist viel beständiger an der Luft als der erstere und daher vorzuziehen. Er enthält 11,618 Proc. Eisen. Die Lösung desselben zum Titerstellen macht man von einer solchen Stärke, dass 10 ccm 1 mg Eisen entsprechen.

Von dieser Lösung werden 50 ccm in einen $^1/_4$ Literkolben gebracht, auf 250 ccm verdünnt und zu je 50 ccm, also mit je 1 mg Eisen, zu der Vor- und Fertigprobe verwendet.

Die Lösung wird heiss (70° C.) mit Zinnchlorür bis zur vollkommenen Entfärbung versetzt, so dass sicher ein Ueberschuss an Zinnchlorür vorhanden ist. Dieser wird mit Jodlösung zurücktitrirt.

Es muss daher zuerst das gegenseitige Verhältniss der Einwirkung einer solchen Lösung zur Zinnchlorürlösung festgestellt werden.

Man entnimmt 2 ccm der Zinnchlorürlösung, fügt etwas Stärkelösung und dann so viel Jodlösung (ungefähr 5 g Jod mit 7 bis 8 g Jodkalium in wenig Wasser gelöst und zu 1 Liter verdünnt) zu, bis dauernde Blaufärbung eintritt; das Verhältniss ist zweckmässig 1 ccm Zinnchlorürlösung auf 4 bis 5 ccm Jodlösung. Dann erst misst man 50 ccm Eisenchloridlösung ab, setzt etwas Salzsäure zu und erhitzt zum Sieden. Nun kommt, wie oben angegeben, die Zinnchlorürlösung im Ueberschusse hinzu; man kühlt ab, setzt Stärkelösung (5 ccm) und Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung hinzu.

Der Gesammtverbrauch der Zinnchlorürlösung weniger dem der Jodlösung entsprechenden ist der, welcher die Eisenlösung reducirt hatte. Z. B. zu 0,5 g Eisen in der Chloridlösung hatte man zur Entfärbung mit geringem Ueberschusse 25 ccm Zinnchlorürlösung verbraucht. Nun hatte man gefunden, dass 5 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen. Für den Ueberschuss der Zinnchlorürlösung seien 2,5 ccm Jodlösung nöthig, also hat man wirklich nöthig gehabt

$$25 - \frac{2,5}{5} = 25 - 0,5 = 24,5 \text{ ccm}$$ Zinnchlorürlösung, um das Eisen aus Chlorid in Chlorür überzuführen.

Bei der zweiten (Fertigprobe) setzt man sogleich die gefundene Menge Zinnchlorürlösung zu der heissen Eisenlösung und findet dann, dass der erste bis fünfte Tropfen der zugesetzten Jodlösung die Blaufärbung hervorruft. Ist das noch nicht der Fall, so wird eine dritte Probe ausgeführt, die das genaue Ergebniss zur Titerberechnung liefert.

Damit man sicher ist, beim Zusatz von Zinnchlorürlösung die Eisenlösung auf richtiger Temperatur (70° C.) erhalten zu können, was in der Regel nicht der Fall ist, wenn eine erhebliche Menge der kalten Zinnchlorürlösung zugesetzt wird, so benutzt man zweckmässig ein Stativ mit Sandbad, auf welchem der Kolben mit der Eisenlösung gleichmässig erhitzt wird, während sich die Bürette mit der Zinnchlorürlösung an einem Arme desselben Stativs darüber befindet [1]).

Ausführung der Probe.

Man löst 1 g Erz, oxydirt mit Kaliumchlorat, bringt die Lösung in die 250 ccm-Messflasche, verdünnt, benutzt 50 ccm, erhitzt, setzt Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu der auf 70° oder auch bis zum beginnenden Sieden erhitzten Flüssigkeit hinzu, erhitzt, falls man nicht die Flüssigkeit heiss erhalten konnte, nochmals; tritt wieder Gelbfärbung ein, so entfärbt man nochmals, sonst giebt man 1 ccm Zinnchlorürlösung mehr hinzu, kühlt gut ab, setzt Stärkekleisterlösung zu (5 bis 10 ccm).

[1]) Solche Stative nach de Coninck werden von Müncke in Berlin (Luisenstrasse) hergestellt.

sodann Jodlösung bis zu bleibender Blaufärbung und liest den Verbrauch an beiden Büretten ab.

Zweckmässigerweise befinden sich beide Büretten in einem Gestell und man geht bei der letzten Operation so lange von einer Bürette zur anderen, bis ein Tropfen Zinnchlorür die deutliche blaue Färbung wieder verdrängt.

Bei der zweiten Probe setzt man sogleich die ganze durch die erste Probe gefundene Menge des Zinnchlorürs zur erhitzten Lösung, kühlt ab, fügt Stärke zu und muss nun mit dem ersten bis fünften Tropfen Jodlösung Blaufärbung, mit dem ersten Tropfen Zinnchlorürlösung wieder Entfärbung erhalten.

Anwendbarkeit der Probe.

Diese Probe, bei welcher ein Ueberschuss an Salzsäure in der Lösung nichts schadet, empfiehlt sich für oxydische Erze am meisten, nur muss man die Zinnchlorürlösung öfters, etwa an jedem Morgen, nachtitriren. Wird selten eine Eisenbestimmung gemacht, so ist die Titerstellung des Zinnchlorürs zu zeitraubend. Aber bei zahlreichen Proben, welche tagtäglich ausgeführt werden müssen, ist die Probe am sichersten und zweckmässigsten von allen, die Permanganatprobe selbst nicht ausgenommen.

b. Jodkaliumprobe.

Herstellung der Titrirflüssigkeiten.

Die Probe gründet sich auf die Einwirkung des Jodkaliums auf Eisenchlorid in mässiger Wärme nach der Formel:

$$Fe_2Cl_6 + 2\,KJ = 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + 2\,J.$$

Es wird hierbei Jod frei und dieses wird durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) gemessen.

Es giebt nämlich:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

d. h. es entspricht ein Atom J = 126,85 einem Atom Eisen = 56.

Die Natriumhyposulfitlösung wird durch Lösung von etwa 12 g krystallisirtem Salz auf 1 Liter erhalten.

Ihr Titer wird mit einer Jodlösung von bekannter Stärke gestellt. Zweckmässig enthält dieselbe 6,5 g Jod und 9 g Jodkalium auf 1 Liter verdünnt.

Endlich braucht man eine Stärkelösung. Hierzu reibt man 1 g reine Weizenstärke mit kaltem Wasser in einer Reibschale zu einem dicken Brei, bringt diesen in 150 ccm kochenden Wassers, lässt abkühlen und

giesst die klare Lösung ab. Man kann dieser Lösung durch 10 bis 15 ccm Glycerin bessere Haltbarkeit geben, macht sie aber zweckmässiger alle Tage frisch.

Titerstellung.

Zur Stellung des Titers wendet man die oxydhaltige Lösung von Eisenalaun, wie bei der vorigen Probe, an, welche nur weniger salzsauer gemacht, sonst aber ebenso in den Messkolben von 250 ccm gebracht wird. Je 50 ccm der verdünnten Alaunlösung kommen dann in ein starkwandiges, durch einen aufgeschliffenen Glasdeckel gut geschlossenes Glasgefäss (die Erhitzungsflasche, vergl. Fig. 313). Der Deckel wird durch eine dreiarmige Feder aufgedrückt und durch eine Schraube befestigt. Mehrere solcher Gefässe hängt man über ein Bad siedenden Wassers, wo sie auf etwa 70° C. erwärmt werden. Es entwickeln sich Joddämpfe, und deshalb müssen die Flaschen gut verschlossen sein. Um den Joddampf zu verdichten, lässt man abkühlen, löst dann den Verschluss und titrirt mittelst Natriumhyposulfits, zunächst bis zum Eintritt einer weingelben Färbung und dann, nach Zusatz von Stärkekleisterlösung, bis zur Entfärbung der Jodstärke.

Fig. 313.



Erhitzungsflasche.

Ausführung der Probe.

Man löst 1 g Erz, oxydirt mit Kaliumchlorat, kocht bis zur Austreibung alles Chlors, prüft an einem mit einer zur feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre entnommenen Tropfen mit Ferridcyankalium auf einer Glasplatte, ob die Oxydation vollständig sei. In der Praxis kennt man die erforderliche Zeit für annähernd gleichartige Proben, spart daher diese Untersuchung und den damit verbundenen Zeitaufwand und Flüssigkeitsverlust. Man bringt die Lösung dann in einen Messkolben, verdünnt auf 250 ccm, entnimmt je 50 ccm, bringt diese in die Erhitzungsflasche, verdünnt hier mit etwa 50 ccm Wasser, wirft 2 g krystallisirtes Jodkalium hinein, verschraubt die Flasche und hängt sie über das siedende Wasserbad, wo sie $^1/_2$ Stunde verbleibt. Nach dem Erkalten löst man den Verschluss, giesst die Lösung in ein Becherglas, setzt Natriumhyposulfit bis zur weingelben Färbung, dann Stärkekleister, dann weiter Natriumhyposulfit bis zur Entfärbung hinzu.

Es seien 21 ccm der Natriumhyposulfitlösung zu 50 ccm der Erzlösung verbraucht, 1 ccm der ersten entspreche 6,2 mg Eisen, dann enthält das Erz in 1 g 21 . 5 . 6,2 mg oder 65,1 Proc. Eisen.

F. Vergleich der vier Titrirmethoden.

Die Permanganatprobe ist die einfachste und schnellste, wenn die überwiegende Menge des Eisens als Oxydul, die Zinnchlorürprobe dann, wenn die überwiegende Menge des Eisens als Oxyd vorhanden ist. Im allgemeinen lässt sich jedoch eine gleiche Menge Eisen schneller oxydiren, als reduciren. Die Permanganatprobe hat bei einzelnen Proben den Vortheil, eine sehr lange beständige Titerflüssigkeit anwenden zu können. An Genauigkeit stehen beide gleich, indessen hat die Zinnchlorürprobe den Vortheil, einen durch zu starken Zusatz der Titerflüssigkeit begangenen Fehler sogleich wieder gutmachen zu können.

Die Bichromatprobe muss man anwenden, wenn in oxydulischen Erzen organische Substanzen vorhanden sind, und benutzt sie zweckmässig stets, wenn man solche Erze nur in Salzsäure lösen kann.

Die Jodkaliumprobe benutzt man nur bei oxydischen Erzen mit geringem Eisengehalte. Im übrigen ist die Probe zeitraubender und weniger zuverlässig, als die drei anderen.

Bleibt bei Lösung in Schwefel- oder Salzsäure ein unlöslicher eisenhaltiger Rückstand, so wendet man in allen Fällen eine der Reductionsproben, am besten die Zinnchlorürprobe, an.

Will man Oxydul und Oxyd in einer und derselben Substanz neben einander bestimmen, so empfiehlt es sich, beide Male nach demselben Verfahren zu arbeiten und einmal unter Luftabschluss zu lösen, das zweite Mal das gesammte Eisen entweder zu reduciren, oder zu oxydiren. Die Lösung unter Luftabschluss wird am besten mit Durchleitung eines Kohlensäurestromes durch die Kochflasche oder unter Benutzung des Gummiventils (S. 762) ausgeführt.

2. **Kupferstreifenprobe** (nach Fuchs).

Die Probe gründet sich auf die Umsetzung von metallischem Kupfer mit Eisenchlorid

$$Fe_2Cl_6 + 2\,Cu = 2\,FeCl_2 + Cu_2Cl_2.$$

Aus dem Gewichtsverluste eines Kupferstreifens findet man durch Multiplication des ersteren mit $\frac{56}{63{,}2} = 0{,}886$ den Eisengehalt.

Ausführung der Probe.

1,5 g fein gepulvertes Eisenerz werden in einem langhalsigen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt mit 30 ccm concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1,12 specif. Gew. erhitzt; die Lösung wird mit Kaliumchlorat oxydirt, durch Kochen (5 Minuten) von freiem Chlor befreit, mit weitern

10 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt und bis reichlich zur Hälfte des Kolbens verdünnt. Nachdem die Lösung ins Kochen gebracht und durch Zusatz von etwas Natriumbicarbonat die Luft ausgetrieben ist, wird ein vorher gewogener Kupferstreifen von 5 bis 6 g, der an einem Platindraht befestigt ist, schnell eingetaucht. Die Mündung des Kolbens wird durch Kautschukpfrofen mit Gummiventil verschlossen und die Flüssigkeit nun so lange ununterbrochen im Sieden gehalten, bis die Lösung nahezu farblos ist oder eine sich gleichbleibende blassblaue Färbung erhalten hat. Dann wird der Kupferstreifen herausgezogen, schnell abgespült, mit Fliesspapier getrocknet und, nach dem Erkalten im Trockner, gewogen.

Vortheile und Nachtheile der Probe.

Die Probe ist mit ungemein geringen Hülfsmitteln auszuführen, eignet sich daher ganz besonders als Reiseprobe, für welchen Zweck man eine grössere Menge gewogener Kupferstreifen mitnimmt, deren Gewichtsverlust dann nachträglich bestimmt wird.

Titan- und Arsensäure dürfen in den Erzen nicht gegenwärtig sein. ebenso macht ein erheblicherer Mangangehalt die Probe ungenau; im übrigen giebt sie, bei Beobachtung der Vorsicht, bei gutem Luftabschlusse die Flüssigkeit niemals aus dem Sieden kommen zu lassen, ausreichend genaue Ergebnisse für Vorproben.

3. Der trockene Weg.

Bei dem Probiren der Eisenerze zur Ermittelung des Eisengehaltes auf trocknem Wege enthält der erzeugte Eisenkönig stets Kohlenstoff und oft auch Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan, je nach der Beschaffenheit des Erzes. Der Gesammtgehalt an diesen Substanzen schwankt durchschnittlich zwischen 3 und 5 Proc., übersteigt aber letztere Zahl auch oft. Das erlangte Resultat giebt daher einen höheren Gehalt an, als ein auf dem nassen Wege erhaltenes, nähert sich aber mehr den beim Schmelzen im Grossen zu erwartenden Ergebnissen. Im übrigen gestattet auch die Beschaffenheit des erhaltenen Roheisens und der Schlacke, falls man mit ähnlichen Zuschlägen arbeitete, als man im Hochofen anwendet oder anzuwenden gedenkt, einen Schluss auf den wirklichen Betrieb und aus diesem Grunde bietet diese Art des Probirens manche Vortheile gegen den nassen Weg, obwohl sich besonders dem Ungeübten viele praktische Schwierigkeiten entgegen stellen, welche bei den Titrirproben nicht zu fürchten sind. Die Probe hat sich in manchen Ländern und Gegenden, namentlich da, wo Holzkohlenhochofenbetrieb herrscht, bis zum heutigen Tage, zum Theil sogar als alleinige Probe erhalten und muss daher gekannt sein.

Man macht die Proben entweder in Tiegeln, die mit Kohle gefüttert sind, oder in blossen Thontiegeln.

1) In Tiegeln, welche mit Holzkohlenpulver gefüttert sind, wird das Eisenoxyd im Erz durch die Kohle oder das daraus bei einer hohen Temperatur nothwendiger Weise gebildete Kohlenoxydgas reducirt. Hat man die Menge und Art des Zuschlages richtig abgemessen, so wird das Eisen den Maximalgehalt an Kohlenstoff enthalten und die Schlacke so gut wie eisenfrei sein.

2) In Thontiegeln ohne Kohlenfutter muss die hinreichende Menge Kohlenstoff mit dem Erz gemischt werden; indessen enthalten die Schlacken hier meist eine geringe Menge Eisen und das Gewicht der Könige nähert sich mehr den auf nassem Wege erhaltenen Ergebnissen.

Probiröfen und Geräthschaften.

Windöfen. Ein zu trockenen Eisenproben benutzter Windofen hat die nachstehende Einrichtung (Fig. 314).

Es bedeutet *b* den Aschenfall mit dem Drehschieber *ef* zur Regelung des Zuges; der Fuchs *c* steht mit einer etwa 20 bis 30 m hohen Esse in

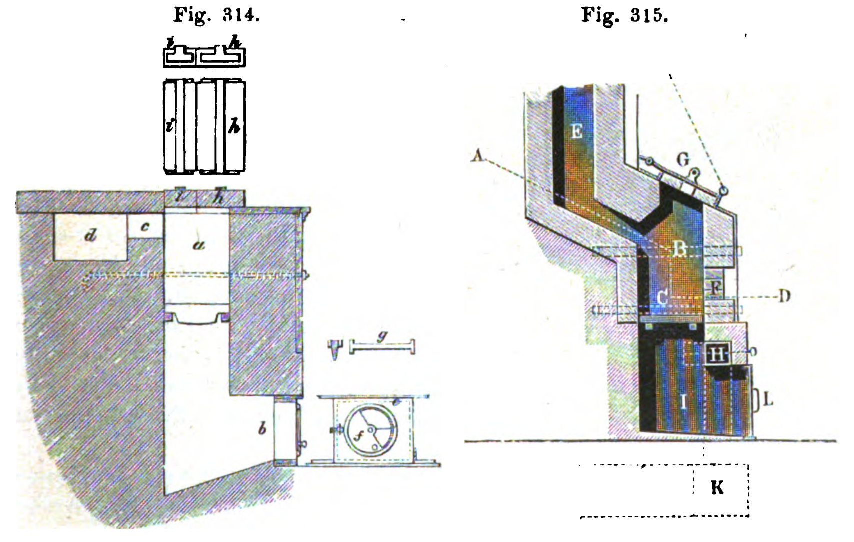


Fig. 314. Koksprobirofen.

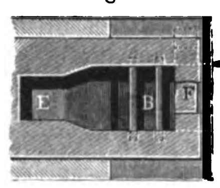
Fig. 315. Holzkohlenprobirofen, Längsschnitt.

Verbindung. Die Mündung des im Innern aus feuerfesten Steinen, aussen mit Eisenplatten versehenen Ofens ist mit einem Deckel von feuerfestem Stein aus zwei von einander unabhängigen Theilen *i* und *h* versehen. Es wird darin Koks oder Anthracit als Brennmaterial benutzt, welcher zu Stücken von $1^1/_2$ bis 3 Zoll Durchmesser zerkleinert und vom feinen Staub durch Sieben getrennt ist.

Die Figur 315 und die Figur 316 (a. f. S.) zeigen einen für Holzkohleheizung bestimmten Ofen. Es lassen sich darin bis sechzehn

Eisenproben zu gleicher Zeit vornehmen. *C* ist der Rost, welcher durch den mit einem Regelungsschieber versehenen Kanal *KH* mit frischer Luft versorgt wird, *B* der Schacht, welcher die beiden Oeffnungen *F* und *G* besitzt. Durch *F* werden die Tiegel eingesetzt, durch *G* die Holzkohlen nachgeschüttet. Der Aschenfall *I* ist durch die eiserne Thür *L* gegen den Laboratoriumsraum abgeschlossen. Die Esse *E* erhält ebenfalls etwa 30 m Höhe.

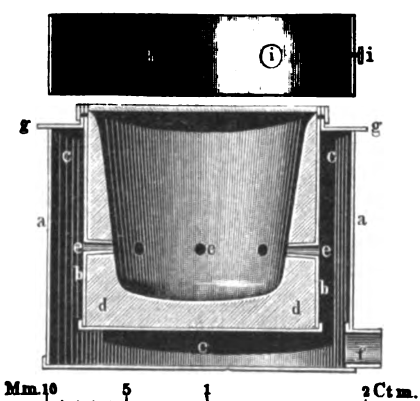
Fig. 316.



Querschnitt.

Sefströms Gebläseofen. Dieser Ofen ist in Fig. 317 abgebildet. Er besteht aus zwei Eisenblechcylindern *bb* und *aa*, bei *f* tritt der Wind in den Zwischenraum zwischen beiden und durch die in dem feuerfesten Thonfutter *d* gelassenen acht Formen *e* in den eigentlichen Heizraum. Der Ring *h* kann auf die Platte *g* aufgesetzt werden, um Kohlen anzuhäufen.

Fig. 317.



Sefströmscher Ofen.

Seine lichte Weite beträgt 23 cm, seine lichte Höhe 36 cm, er hat neun Formen von je 5 mm Durchmesser, deren Mittellinie 14 bis 15 cm über dem Boden liegt. Das Zuführungsrohr für den Wind hat 3 bis 4 cm Durchmesser.

Der Sefström sche Ofen wird besonders in Schweden, wo er auch erfunden wurde, zum Eisenerzprobiren angewendet. Das Brennmaterial ist dort Holzkohle; aber harte Ofenkoks, Anthracit oder eine Mischung beider in Stücken von 2 bis 3 cm Durchmesser lassen sich auch benutzen. Der Ofen reicht meist nur für vier Probirtiegel zu gleicher Zeit.

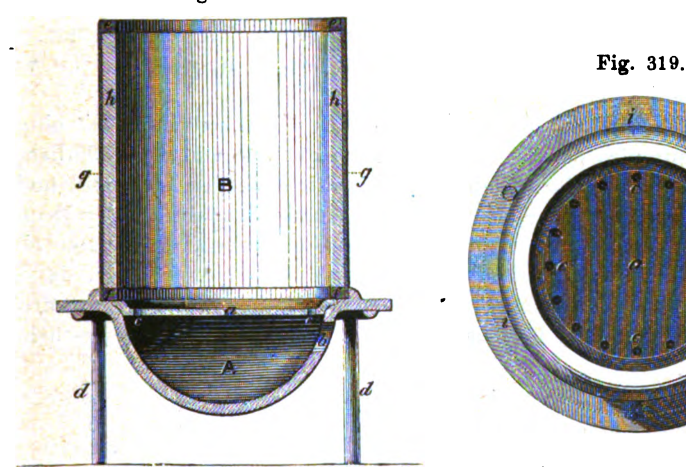
Auch Devilles Gebläseofen (Fig. 318 und 319) eignet sich für Eisenproben und hat den Vorzug vor dem Sefströmschen, dass sich Asche und Schlacke vom Brennmaterial leichter entfernen lassen. Derselbe ruht auf den Füssen *d* und besteht aus einem mit feuerfestem Futter *h* und Eisenmantel *g* versehenen Cylinder *B*, welcher seine Luftzuführung durch sechzehn kleine im Boden angebrachte Löcher *c* erhält. Der Wind geht zuerst in einen unter diesem Boden *a* angebrachten gusseisernen Kessel *A*, in welchen er durch die Oeffnung *b* eintritt. Uebrigens eignet sich jeder Ofen zum Probiren der Eisenerze, welcher eine hinlänglich hohe und stetig steigende Temperatur hervorbringt und eine sichere Stellung der Probirgefässe gestattet, was hauptsächlich durch das gleichmässige Niedergehen des Brennmaterials bedingt ist.

Tiegel und deren Anfertigung. Zur Thontiegelmasse benutzt man zwei Maasstheile ungebrannten und ein Maasstheil gebrannten feuerfesten Thons (Schamott).

Die zu Berlin verwendeten Tiegel werden fertig gebrannt durch die Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co. daselbst bezogen. Ihre Abmessungen sind aus untenstehender Fig. 320 in halber natürlicher Grösse zu ersehen.

Zum Auskleiden der Tiegel bedient man sich einer Mischung von vier Gewichtstheilen Holzkohlenpulver und einem Gewichtstheil Syrup

Fig. 318. Fig. 319.

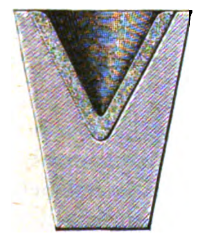


Devillescher Ofen.

oder Gummiarabicum. Diese Mischung wird nach Zuführung von etwas Wasser mit dem Pistill im Mörser durchgearbeitet, bis sie frei von Klumpen ist. Der Gummischleim erhält die Stärke, dass er, zwischen die Fingerkuppen genommen, diese leicht zusammenklebt. Die Masse muss leicht ballen, aber an die Hand keine Feuchtigkeit abgeben. In Schweden pflegt man das Holzkohlenpulver nur mit Wasser anzumachen.

Fig. 320.





Eisenerzschmelztiegel.

Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Masse wird in den Tiegel eingedrückt, so dass sie ihn ganz füllt, und dann wird der Hohlraum durch ein Bronze- oder Messingpistill (den Mönch), welches man zweckmässig mit Oel einschmiert, eingedrückt. Es kommt, um eine gute und glatte Innenfläche zu erhalten, darauf an, das Pistill senkrecht und mit sanfter Drehung einzudrücken, und ebenso herauszuziehen, ohne im entgegengesetzten Sinne zu drehen. Wenn das Pistill auf die richtige Grösse des Innenraumes bemessen ist, giebt der pfeifende

Ton am Ende des Eindrückens das Kennzeichen für die richtige Zusammenpressung der Kohle.

Einen misslungenen Tiegel wolle man nicht auszubessern versuchen, sondern lieber die eingedrückte Kohlenmasse entfernen und durch frische ersetzen, da die ausgebesserten Stellen beim nachherigen Schmelzen gewöhnlich Anlass zum Eindringen der geschmolzenen Massen geben.

Die gefütterten Tiegel werden mit den Deckeln versehen und dann zum Trocknen in eine rothglühende Muffel oder an einen anderen Ort von dieser Temperatur gestellt. Hatte man die Masse mit Syrup angemacht, so muss vor dem Herausnehmen die Flamme, welche sich anfänglich am Rande zeigt, verschwunden sein. Ist der Tiegel abgekühlt, so untersucht man das Kohlenfutter; es muss fest, dicht, glatt und frei von Sprüngen sein.

Zuweilen wird die obere Oeffnung nach der Beschickung mit einem Holzkohlenpfropfen geschlossen, welcher leicht aus einem gewöhnlichen Stück Holzkohle durch Säge und Feile hergestellt werden kann, aber meist begnügt man sich mit einer Decke von Holzkohlenpulver. Der Deckel muss eine Oeffnung zum Entweichen der Gase haben. Man lässt eine solche wohl an dem Rande des Deckels frei, besser ist es aber, da die seitliche Oeffnung leicht zuschmilzt, den Deckel in der Mitte zu durchbohren, was mit einer Rattenschwanzfeile ohne Schwierigkeit geschehen kann.

Zuschläge.

Während das in den Erzen enthaltene oxydirte Eisen reducirt wird, bedürfen die in demselben enthaltenen Gangarten gewisser Zuschläge zu ihrer Verschlackung. Diese sind nach der Art der Gangart des Erzes entweder saurer oder basischer Natur.

Kieselsäure. Kieselsäure wird nur bei den daran Mangel habenden Erzen zugeschlagen, was im Verhältniss selten genug vorkommt. Man wendet Quarz oder Bergkrystall an, den man rothglühend in Wasser wirft und dann pulvert, und zieht ihn seiner Reinheit wegen den folgenden beiden Materialien vor, aber weisser Sand, wie er zur Glasfabrikation benutzt wird, oder gemahlene Feuersteine, auch gestossener Sandstein erfüllen für die meisten Fälle hinlänglich ihren Zweck.

Glas. Spiegel-, Kron- oder Fensterglas, welches rothglühend in Wasser geworfen und nachher gepulvert worden ist, wird oft angewendet; es enthält 60 bis 70 Proc. Kieselsäure und bildet vermöge seiner Schmelzbarkeit ein gutes Ersatzmittel für Kieselsäure oder Aluminiumsilicat. Grünes Flaschenglas enthält Eisenoxyd, Flintglas Bleioxyd und aus diesem Grunde sind beide verwerflich.

Porzellanthon. Derselbe ist ein wasserhaltiges Thonerdesilicat und bildet einen reinen und sehr nützlichen Zuschlag, da er so gut wie

frei von Eisenoxyd zu sein pflegt. Man wendet ihn zuweilen roh, d. h. mit dem Hydratwasser, zum Theil gebrannt an. Zum letzteren Zwecke muss man ihn pulvern und dann erst zur Rothglut erhitzen, denn sonst erhält man harte Klumpen.

Schieferthon. Derselbe ist ein Thonerdesilicat, und da er zuweilen als Zuschlag im Hochofen benutzt wird, verwendet man ihn auch zweckmässig zu den entsprechenden Proben. Er bildet besonders mit Kalk gemischt ein ausgezeichnetes Flussmittel, enthält aber 2 bis 5 Proc. Eisenoxyd, was nicht zu übersehen ist. Uebrigens muss er frei von Schwefelkies sein. Die folgende Analyse zeigt ein Beispiel der Zusammensetzung:

Kieselsäure	59,23
Thonerde	22,01
Eisenoxyd	5,33
Kalk und Magnesia . .	2,00
Kali	2,40
Wasser	9,00
	99,97.

Feuerfester Thon. Derselbe ist ein wasserhaltiges Thonerdesilicat. Er bildet gemischt mit Kalk ein gutes Flussmittel und lässt sich an Stelle von Schieferthon benutzen. Oft enthält er 1 bis 7 Proc. Eisenoxyd, und dies ist zu berücksichtigen.

Hochofenschlacke. Sie besteht im wesentlichen aus Thonerde- und Kalksilicat. Man thut gut, die weissen, grauen und fast farblosen glasigen Varietäten zu wählen. Als Pulver giebt sie ein nützliches Flussmittel für Erze, welche wenig Gangart, oder solche, welche Kieselsäure enthalten.

Boraxglas. Dasselbe ist zu leicht schmelzbar für Eisenproben, und verbindet sich mit Eisenoxyd bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, ehe noch die Reduction eintritt. Dennoch wird es nicht selten angewendet; wenn man es an Stelle von Glas, Schieferthon u. s. w. benutzt, so sollte man wenigstens stets den Kalkzuschlag erhöhen, um die Schmelzbarkeit zu vermindern.

Kalk. Man benutzt am besten gebrannten und gepulverten ungelöschten Kalk; indessen sind auch Kalkstein, Kreide, Marmor oder irgend welche andere Varietäten von Calciumcarbonat gute Ersatzmittel. Da der Kalk oft phosphorsaure Salze und Schwefelmetalle enthält, so thut man zuweilen gut, Dolomit statt seiner zu verwenden, aber man hat dann der Regel nach eine höhere Temperatur anzuwenden, um eine hinlänglich flüssige Schlacke zu erhalten. Calciumcarbonat enthält 56 Proc. Kalk und 44 Proc. Kohlensäure. 100 Theile Kalk entsprechen $178^1/_2$ Theilen Calciumcarbonat.

Flussspat oder Fluorcalcium muss mit Vorsicht benutzt werden. Man hat wo möglich weisse Arten auszusuchen, welche frei von metallhaltenden Mineralien sind. Er ist im übrigen ein sehr nützliches Flussmittel und bildet schmelzbare Verbindungen mit Kieselsäure und Silicaten. Man kann ihn entweder an Stelle von Kalk oder in Mischung mit diesem benutzen, oder als Ersatz für Thon. Er enthält 51,27 Proc. Calcium, 48,72 Proc. Fluor; 100 Theile Flussspat sind 72 Theilen Kalk äquivalent. Nach Füllung des Tiegels streut man der Regel nach bei allen Beschickungen einen schwachen Rand von Flussspat oben herum.

Das Probenehmen.

Man wählt zur Probe mehrere Kilogramm Eisenerz aus der Halde oder der Lagerstätte an verschiedenen Stellen, so dass man einen angemessenen Durchschnitt des Vorkommens erhält. Die Stücke werden zerkleinert, gut gemengt und auf einen flachen Boden kreisförmig ausgebreitet. Hiervon wird der vierte Theil und zwar in Gestalt von zwei sich diametral gegenüberliegenden Octanten des Kreises genommen, gröblich gestossen, wiederum ausgebreitet und so bei immer fortschreitender Zerkleinerung fortgefahren, bis der Rest von einigen Grammen durch ein Sieb mit 20 bis 30, auch wohl 40 Maschen auf den Centimeter geht.

Während die anfänglichen Zerkleinerungsoperationen auf gusseisernen Platten und mit eisernen Stampfen oder Hämmern geschehen können, ist es zweckmässig, die zuletzt erhaltenen Mengen in Porzellanmörsern zu behandeln, da dann bei Anwendung eiserner Mörser das abgeriebene Material schon Einfluss auf die Ermittelung des Eisengehaltes haben würde. Hat man es mit Erzen, welche in ihrer ganzen Masse sehr gleichmässig sind, zu thun, wie dies oft bei Thoneisensteinen der Fall ist, so genügt es auch, ein ausgeschlagenes Stück sofort zu pulvern und von diesem Pulver das Probemehl zu entnehmen. Meist trocknet man das Erz bei 110° oder 120° C., um das hygroskopische Wasser zu vertreiben, da der Gehalt an diesem nach den verschiedenen Witterungsverhältnissen sehr wechselt und daher besser für sich ermittelt wird. Dies gilt besonders für milde Brauneisenerze. Zur Probe wendet man je nach der Grösse der Tiegel verschiedene Mengen an.

In Berlin nimmt man der Regel nach 2 g, in Schweden einen halben Probircentner = 1,875 Gramm.

Beschickungsverhältnisse.

Die Zuschläge müssen qualitativ nach der Beschaffenheit der das Erz begleitenden Gangarten und quantitativ nach deren relativer Menge und der absoluten Menge des angewendeten Probegutes verschieden sein. Es kommt in allen Fällen darauf an, dieselben so abzumessen, dass eine

gut geflossene, reine Schlacke in hinreichender Menge erhalten wird, um den Metallkönig vollständig zu bedecken. Eine Hochofenschlacke von folgender Zusammensetzung mag man als Typus der wünschenswerthesten Probirschlacke ansehen:

Kieselsäure	38	oder ungefähr	$2^1/_2$ Theile
Thonerde	15		1 „
Kalk	47		3 „

Folgende Mischungen von verschiedenen Flussmitteln geben geschmolzen eine dieser annähernde Zusammensetzung:

					Proc.
Quarz	1	. . . . (Kieselsäure 0,92)	1,92	=	36,5 „
Porzellanerde	2	Thonerde . 0,82 . . .	0,82		15,5 „
Kalk	$2^1/_2$	. . . .	2,5		48 „
Glas	$2^1/_2$	Kieselsäure	1,75	=	35 „
		Basen als Thonerde [1])	0,75		15 „
Kalk	$2^1/_2$	. . . .	2,5		50 „
Schieferthon oder feuerfester Thon	3	Kieselsäure	1,8	=	35 „
		Thonerde	0,9		17 „
Kalk	$2^1/_2$	. . . .	2,5		48 „

[1]) Etwa 30 Proc. Alkalien, Kalk etc., die auf Grund ihrer Schmelzbarkeit als Aequivalent der angegebenen Menge Thonerde angenommen worden sind.

Kennt man durch vorhergegangene Analyse das Erz, so ist es leicht, sich die nöthige Menge verschiedener Flussmittel zu berechnen, welche eine angemessene Schlacke mit den vorhandenen Basen oder der Kieselsäure geben, sonst macht man Vorproben; übrigens wird meist ein über das geringste Maass hinausgehender Zuschlag zur Hervorbringung einer zur Bedeckung des Königs hinreichenden Menge Schlacke nützlich sein.

Ein Beispiel wird dies erläutern:

Thoneisenerz, hauptsächlich Eisencarbonat:

	enthält in 10 g [1])	Zur Bildung einer normalen Schlacke sind erforderlich		Um eine schützende Decke zu erhalten fügt man hinzu:	Also Zuschläge im Ganzen
Kieselsäure . . .	0,86	Sand . . 1 g	+	. . . . $^1/_2$ g	$1^1/_2$ g
Thonerde . . .	0,79	. . . . 0 g	+	Porzellanerde . 1 g	1 g
Kalk, Magnesia u. andere Basen	1,30	Kalk . . $1^1/_4$ g	+	. . . . $1^1/_4$ g	$2^1/_2$ g

[1]) welche reichlich zu fünf Proben genügen.

In der Praxis wird man zwar bei jedem grösseren Erzankauf, zumal von unbekannten Gruben, genaue Analysen veranstalten, aber es würde zu viel Zeit erfordern, dies für jede Anlieferung desselben Materials zu thun, und doch sind Proben zur Controle nöthig, zumal wenn, wie beim Gangbergbau, oft die Beschaffenheit des Erzes schnell wechselt. Hier muss zu

richtiger Beschickung der Probe praktischer Blick aushelfen, und die folgende Uebersicht wird dem weniger Geübten guten Anhalt gewähren. Uebrigens aber hilft man sich zweckmässig durch Vorproben, deren je drei man bei verschiedener Beschickung zu gleicher Zeit schmilzt und nach deren Ausfall man dann erst die eigentliche Beschickung wählt.

Für diese Vorproben empfehlen sich folgende Verhältnisse:

	1.	2.	3.
	Gewichtstheile		
Glas	4	$2^1/_2$	1
Kalk	$1^1/_2$	$2^1/_2$	4.

Es lassen sich auch hierfür zweckmässig Mischungen von Thon und Kalk anwenden.

Die folgende Uebersicht giebt nun die durch die Praxis bewährten Verhältnisse der Zuschläge für verschiedenartige Erze. Die Zahlen geben stets die Menge an, welche auf 10 Gewichtseinheiten des Erzes genommen werden müssen.

1. Von Gangarten freie oder fast freie Erze, z. B. manche Arten Magneteisenstein, rothe und braune Glasköpfe, Eisenglanz und Eisenglimmer, Purpurerz; hierhin gehört auch von Hüttenproducten: Hammerschlag und Walzsinter:

1. Glas . . . . $2^1/_2$ bis 2
   Kalk . . . . $2^1/_2$ bis 3

2. Sand . . . . . 1 bis 0
   Porzellanerde . 2
   Kalk . . . . . $2^1/_2$

3. Hochofenschlacke . . 5

4. Flussspat . . 5.

Oder nach Kerl[1]):

5. Kreide 1
   Flussspat 1
   Thon . . . . $1^1/_2$ bis 2.

2. Erze mit vorwaltend quarziger Gangart, besonders viele Arten von Braun- und Rotheisenstein, ferner von Hüttenproducten: Feinfeuer- und Rohschlacken:

1. Glas 1
   Kalk 4

2. Porzellanthon 2
   Kalk . . . . 4.

Oder nach Kerl für kieselige Erze:

3. Kreide 2
   Flussspat . . . . $2^1/_2$
   Thon . . . . $^1/_2$,

bei armen Erzen:

4. Kreide 2
   Flussspat . . . . $3^1/_2$ bis 4
   Thon . . . . $^7/_{10}$ bis $^8/_{10}$,

und für Eisensilicate (Frischschlacken):

5. Kreide . . . . $1^1/_2$ bis 2
   Flussspat . . . . $1^1/_2$ bis 2
   Thon . . . . $^1/_2$.

---

[1]) Hüttenk. III, S. 100.

3. Erze mit vorwaltendem Gehalt an Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Manganoxydul und ähnlichen basischen Bestandtheilen. Dahin gehören besonders kalkhaltige Rotheisensteine, Spateisensteine u. s. w.

1. Glas	4 bis 3	2. Sand	1
Kalk	$1^1/_2$ bis 2	Porzellanthon	2
		Kalk	$1^1/_2$

oder nach Kerl für kalkige Eisenerze:

3. Thon	1 bis $1^1/_2$
Quarz	2 bis 4,

bei gleichzeitigem Magnesiagehalt noch 1 Theil Kreide mehr.

4. Erze mit Kieselsäure und Thonerde, vorzüglich Thoneisensteine.

1. Glas	$2^1/_2$ bis 0	2. Porzellanthon	0 bis 2
Kalk	$2^1/_2$ bis 3	Kalk	2 bis 3

3. Kreide	2 bis $2^1/_2$
Flussspat	2 bis $2^1/_2$

bei armen Erzen auch bis 3 oder 4.

Nach Kerl[1]) giebt man folgende Beschickungen bei Anwendung von Borax:

1. Für reine Erze mit nur wenig Erden:

Calcinirten Borax	$2^1/_2$
Kreide	$2^1/_2$

2. Für kalkige Erze:

Calcinirten Borax	$3^1/_2$ bis 3
Kreide	1 bis $1^1/_2$,

in Přibram wendet man oft Borax allein an.

3. Für kieselige Erze:

Calcinirten Borax	1 bis $1^1/_2$
Kreide	$3^1/_2$ bis 3.

Für den Fall, dass man eine Möllerprobe machen, d. h. dass man untersuchen will, ob die für den Hochofen gewählte Gattirung und Beschickung der Eisenerze die richtige sei, wendet man gar keine weiteren Zuschläge an, als die in der Möllerung für den Betrieb im grossen enthaltenen. Jedoch hat man, um wirklich richtige Ergebnisse zu erlangen, auf den Aschengehalt des im Hochofen benutzten Brennmaterials Rücksicht zu nehmen und nöthigen Falls die entsprechende Menge an Asche der Probe beizufügen.

Bei Anwendung von 1 bis 2 g muss man noch auf $^1/_4$ Proc. genau abwägen und zwei Proben desselben Erzes nur als gelungen betrachten, wenn sie ebenso weit übereinstimmen. Bei Anwendung grösserer Mengen begnügt man sich mit $^1/_2$ Proc. Differenz.

Praktische Regeln für die Probe.

Probe im Windofen: Die nach der Tiegelgrösse anzuwendende Menge Erz im fein gepulverten Zustande wird innig mit Glas, Kalk oder

[1]) Allgemeine Hüttenkunde, Bd. III, S. 101.

den anderen ausgewählten Zuschlägen vermischt. Die Mischung geschieht entweder mit dem Spatel auf Glanzpapier oder in einem kleinen Achatmörser. Das Gemenge wird vorsichtig in den getrockneten, mit Kohle gefütterten Tiegel geschüttet, und durch wiederholtes Aufstossen nach unten gebracht. Hierauf giebt man eine schwache Decke oder auch nur einen Rand von Flussspat und füllt den Tiegel bis zum Rande mit festgedrücktem Kohlenpulver. Zuweilen lässt man den Flussspat fort, zuweilen wendet man statt des Kohlenpulvers einen Holzkohlenpfropf oder ein Stück eines alten Kohlenfutters an, zuweilen drückt man in das Kohlenpulver eine dieser letzten Vorrichtungen.

Schliesslich legt man den mit Oeffnung versehenen Thondeckel, falls man überhaupt einen solchen benutzen will, auf und verschmiert ihn mit feuerfestem Thonbrei oder Lehm. Ersterer empfiehlt sich, weil er den Tiegel nicht so angreift, letzterer dagegen, weil er etwas fliesst und dadurch einen guten Abschluss des Deckels bildet und bei einem zu stürmischen Schmelzen ein Abwerfen desselben verhütet. Da man wohl selten einen Tiegel mehr als einmal benutzt, so pflegt man den Lehm vorzuziehen.

Die so vorbereiteten Tiegel setzt man nun auf eine gemeinschaftliche Unterlagsplatte (Käse), ein Stück eines feuerfesten Steines. Nur wenn man sogenannte deutsche Kelchtuten, d. h. Tiegel mit Fuss anwendet, kann man wohl des Käses entbehren, und stellt sie unmittelbar auf den Rost. Im ersteren Falle bestreicht man den Käse mit nicht zu feuerfestem Thon oder gutem Lehm, welcher später teigig wird und die Tiegel vor dem Umwerfen schützt, wirft dann entweder glühende Kohlen (Holzkohlen oder Koks oder beides, je nach der Einrichtung des Ofens) um den Käse und die Tiegel und füllt vorsichtig den Ofenschacht mit Brennstoff an, oder man füllt ihn erst an und entzündet dann von oben. Letzteres empfiehlt sich, obwohl es zeitraubender ist, deshalb, weil die Hitze allmählich steigt und auch grössere Vorsicht beim Füllen angewendet werden kann.

Ist das Feuer von unten angezündet, so muss man, etwa 10 Minuten nachdem es ordentlich in Brand gerathen, die Temperatur etwas ermässigen, was durch Oeffnen des Ofendeckels und theilweises Schliessen der Register bewirkt werden kann, um dem Wasser und der Kohlensäure, welche in dem Erze enthalten waren, ein langsames Entweichen zu gestatten. Nach ferneren 10 Minuten schliesst man wieder den Ofendeckel, öffnet die Register und lässt die Hitze zu starker Weissglut steigen. Bei gutziehenden Koksöfen genügt von jetzt an eine Zeitdauer von 30 Minuten bis $1^1/_2$ Stunden zur Vollendung der Schmelzung bei gleichzeitigem Niederbrennen des Ofens.

Wenn nach gehöriger Zeitdauer die Kohlen bis zur Ebene der Tiegeldeckel niedergebrannt sind, öffnet man den Ofendeckel und die Einsatzöffnung, falls der Ofen damit versehen, und lässt bei allmählich ganz geschlossenen Schiebern die Tiegel erkalten. Es ist dies besser, als wenn man die Kohlen ganz niederbrennen lässt und dann der kalten Luft plötzlich Zutritt zu den Gefässen gestattet. Schliesslich nimmt man die

Tiegel einzeln oder zusammen mit dem Käse heraus, zerbricht sie vorsichtig und sondert den Roheisenkönig mit dem anhaftenden Schlackenkegel aus, trennt durch einige Hammerschläge beide von einander und durchsucht die hierauf in einem Mörser zerkleinte Schlacke mit einem Magneten nach etwa eingeschlossen gewesenen Eisentheilchen. Die Gesammtmenge des Eisens wägt man.

Bei einer gut gelungenen Probe muss die Schlacke farblos, durchscheinend und glasig, oder weiss, hellgrau oder bläulichgrau, undurchsichtig und halbglasig, porzellan- oder emailartig sein und keine Eisenkugeln eingeschlossen enthalten.

Der Eisenkönig muss dunkelgrau und körnig, weissstrahlig oder halbirt auf dem Bruche, wohlgeformt mit ebener Oberfläche sein und sich leicht von der Schlacke trennen lassen.

Ist die Schlacke entweder pulverförmig, gefrittet oder blasig und das Eisen in feinen Theilchen oder kleinen Kügelchen zerstreut, so ist die Temperatur zu niedrig gewesen oder die Zuschläge waren schlecht gewählt. Zuweilen entsteht eine Zerstreuung des Eisens durch zu frühes Herausnehmen und Schütteln des Tiegels, während die Massen noch flüssig sind. Ist die Schlacke matt und undurchsichtig oder unvollkommen geflossen und der König oder grössere Eisenkugeln sind sehr glatt an der Oberfläche, zugleich etwas schmiedbar und schwer von der anhaftenden Schlacke zu befreien, so weist dies meist auf einen Ueberschuss an Kalk oder Magnesia oder auf eine ungenügende Menge Thonerde hin. Ist die Schlacke halbgeflossen, dunkelfarbig und das Eisen findet sich in dünnen Schalen oder Blättchen, oder ist die Schlacke harzglänzend, grün oder grünlichgrau und der König oder grössere Eisenkugeln sind äusserlich sehr glatt und frei von Grafit, so kommt dies von einem Ueberschuss an Kieselsäure. Bei einer gut geflossenen, also im allgemeinen richtig zusammengesetzten Schlacke deutet nach Kerl[1]) eine dunkle Farbe auf Reichthum an Thonerde, helle auf solche an Kalk, veilfarbene auf Mangan-, bräunliche auf Magnesiagehalt.

Bei genau angestellten Versuchen weichen die Gewichte der Könige gleicher Proben nicht mehr als um einige Zehntel Procent von einander ab. Hiervon giebt die folgende Tabelle, welche auf 100 Gewichtstheile Erz berechnet ist, einen Beweis.

	Erste Gruppe				Zweite Gruppe				Dritte Gruppe			
Thoneisenstein . . .	32,2	32,3	32,2	32,3	32,5	32,1	32,4	31,7	32,3	32,2	32,2	—
Kalkig. Rotheisenstein	35,6	35,8	35,5	35,7	35,3	35,6	35,6	35,1	35,5	35,8	35,4	35,5
Spateisenstein	39,8	39,7	39,9	—	39,3	39,2	39,3	39,0	39,3	39,9	39,1	39,8
Glaskopf	71,2	71,9	71,0	71,8	71,3	71,6	71,8	—	71,0	71,8	71,0	71,2

[1]) Hüttenk. Bd. III, S. 105.

Jede Gruppe umfasst drei oder vier Proben derselben Art von Erz, welche zu gleicher Zeit im Ofen geschmolzen worden waren.

Der Einfluss einiger fremder Körper ändert zuweilen die normale Beschaffenheit des Eisenkönigs und der Schlacke und äussert sich folgendermaassen:

Phosphor. Der von phosphorhaltigen Rohpuddelschlacken und vielen Raseneisenerzen erhaltene König ist weiss, hart und spröde.

Schwefel. Der König ist weiss oder hellgrau, häufig netzförmiger Structur, die Schlacke oft blau gefärbt. Der Schwefelgehalt rührt gewöhnlich von Schwefelkies, Gyps oder Schwerspat im Erze her.

Mangan. Der König ist äusserlich glatt, frei von Grafit, hart, bricht unter dem Hammer leicht und zeigt einen weissen, krystallinischen oder dichten körnigen Bruch. Die Schlacke ist glasig, durchscheinend, amethyst- oder bernsteinfarbig, oder undurchsichtig und gelblichgrün oder braun. Solche Ergebnisse erhält man öfters beim Probiren von Spateisenstein und manchen Arten Brauneisenerz.

Titan. Der König ist äusserlich glatt, bricht leicht unter dem Hammer mit einem dunkelgrauen, matten oder krystallinischen Bruch. Er hängt fest an der Schlacke, welche sich oft harzglänzend, schwarz und merkwürdig gefaltet im Aeusseren zeigt. Ausserdem ist die Oberfläche der Schlacke und zuweilen auch die des Königs mit einem eigenthümlichen kupferfarbenen Ueberzug von Cyan-Stickstoff-Titan bedeckt. Oft ist die Schlacke glasig und hat eine blaue Tönung.

Chrom. Das Product schwankt zwischen einem glatten, gut geschmolzenen König mit zinnweissem, glänzendem krystallinischen Bruch und einer halbgeflossenen, weissen oder hellgrauen schwammigen Masse, je nach der Menge des im Eisen enthaltenen Chroms. Viele der Eisen- und Chromlegirungen ritzen leicht Glas. Die Schlacke ist harzglänzend und dunkelfarbig und zuweilen von einer dünnen metallischen Schicht umgeben.

Probe im Gebläseofen.

Die Ausführung der Probe im Gebläseofen unterscheidet sich nur dadurch von der im Windofen, dass die Gefässe auf dem Boden desselben in eine Quarzsandlage eingedrückt oder auf kleinen Käsen einzeln mit Lehm festgeklebt werden. Bei Anwendung des Sefström'schen Ofens sollen die Theile der Tiegel, welche das Schmelzgut enthalten, sich

in gleicher Höhe mit den Formenmündungen befinden. Das Anblasen muss sehr vorsichtig geschehen, um die Hitze nur allmählich zu steigern. 30 bis 45 Minuten genügen zur Ausführung des Processes.

Probe in ungefütterten Tiegeln.

Die Probe im ungefütterten Tiegel wird selten ausgeführt. Man benutzt Erzmengen von etwa 7 bis 70 g und verwendet wie bei den vorher beschriebenen Proben entweder rohes oder geröstetes Erz. Die Zuschläge sind hauptsächlich Mischungen von Schieferthon und Kalk oder Glas und Kalk in den vorher angegebenen Mengen und Verhältnissen. Das Erz wird aber zuerst mit Holzkohlenpulver, Koksstaub oder Anthracitpulver gemengt. Die Menge dieses Reductionsmittels sollte stets etwas grösser sein, als dem vorhandenen Eisenoxyd entspricht; es erfordern nämlich 100 Gewichtstheile Eisenoxyd $22^1/_2$ Theile Kohlenstoff zur Reduction. Die zu dieser Probe benutzten Gefässe sind entweder Grafit- oder gute Thontiegel, von denen erstere sich häufig wiederholt benutzen lassen, während die Thontiegel bei der hohen Temperatur oft weich werden, so dass man sie vorsichtig erkalten lassen muss, ehe man sie aus dem Ofen nimmt. Bei der Anwendung von Grafittiegeln ist zwar die Schlacke im allgemeinen eisenfrei und das Eisen dunkelgrau und grafitisch, aber es werden Eisenkügelchen von den Grafittheilchen an der Oberfläche der Schlacke eingeschlossen und zurückgehalten.

In jedem Falle wird ein Deckel aufgesetzt und verschmiert, dann der Tiegel in den Ofen gesetzt, letzterer mit Koks oder Anthracit gefeuert und die Temperatur bis zur Weissglut erhöht. In etwa einer Stunde ist die Probe vollendet. Die Schlacke muss bei einem guten Gelingen glasig und durchscheinend und im durchfallenden Licht schwach grün oder grau gefärbt, der König gut geschmolzen sein. Auch hier lassen sich in der Schlacke zerstreute Eisenkügelchen durch Aufbereitung der ersteren und Ausziehen mit dem Magneten gewinnen.

Anwendbarkeit der trockenen Eisenprobe.

Die trockne Eisenprobe findet wegen ihrer Ungenauigkeit zur Eisenbestimmung weder in Deutschland, noch in England, Nordamerika und Frankreich Anwendung. In Schweden benutzt man sie noch auf abgelegeneren Werken, wo kleine Windöfchen an die Gebläseleitung des Hochofens angeschlossen werden.

Indessen ist die Probe deshalb ausführlich mitgetheilt worden, nicht nur weil man sie ganz vortheilhaft benutzen kann, um allgemeine Verhältnisse des Hochofenmateriales danach zu beurtheilen, sondern ganz be-

sonders, weil sie unter Verhältnissen benutzt werden kann, wo in noch unzivilisirten Ländern die vollkommeneren Proben aus Mangel geeigneter Hülfsmittel unanwendbar sind. Zudem ist eine genaue Beschreibung erforderlich gewesen, weil es heutigen Tages wohl nur noch wenige Chemiker giebt, welche eine gute trockene Eisenprobe ausführen können.

II. Bestimmung des Schwefels.

Schwefel kommt in Erzen gebunden als Sulfid oder als Sulfat vor.

Bestimmung des Gesammtschwefels.

Man wägt 1 g fein gepulvertes Erz ab, bringt es mit 10 g Natriumcarbonat und 0,5 g Kaliumnitrat in einen Platintiegel oder einen Porzellantiegel, wenn letzterer auch angegriffen wird, und erhitzt bis zu ruhiger Schmelzung, lässt abkühlen, behandelt die Schmelze mit kochendem Wasser und spült damit alles in ein Becherglas, lässt das Eisenoxyd absetzen und setzt, im Falle die Lösung von Mangan grün oder roth gefärbt war, zur Desoxydation einige Tropfen Alkohol zu. Man giesst die klare Flüssigkeit auf ein Filter ab, übergiesst den Rückstand mit heissem Wasser, giesst wieder ab und wiederholt dies mehrere Male.

Das Filtrat säuert man mit etwa 20 ccm Chlorwasserstoffsäure an, dampft zur Trockne, löst wieder in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure, erhitzt zum Kochen und fällt mit Chlorbarium, filtrirt, trocknet den Rückstand, verbrennt das Filter, glüht und wägt als Bariumsulfat ($BaSO_4$), welches 13,73 Proc. Schwefel enthält.

Bestimmung des Sulfatschwefels.

Man bestimmt den Schwefel der in Chlorwasserstoffsäure löslichen Sulfate besonders, indem man 10 g Erz mit 30 ccm Chlorwasserstoffsäure und 60 ccm Wasser kocht, filtrirt, eindampft, wieder in verdünnter Salzsäure (1 : 2) löst, filtrirt, mit Ammoniak annähernd neutralisirt, kocht und mit Chlorbariumlösung niederschlägt. Bariumsulfat enthält 34,335 Proc. Schwefelsäure.

Um den als Bariumsulfat (also unlöslich in Salzsäure) im Erze enthaltenen Schwefel zu bestimmen, trocknet man den Rückstand, glüht, schmilzt mit Natriumcarbonat, zieht mit heissem Wasser aus und filtrirt. Das Barium bleibt als Carbonat auf dem Filter, die Schwefelsäure befindet sich im Filtrat, aus welchem man sie nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, wie vorher durch Chlorbarium, fällt. Verlangt man ganz genaue Ergebnisse, so muss die Schwefelsäure aus dem auf dem Filter zurückgebliebenen Barium berechnet werden.

Bestimmung des Sulfidschwefels.

Der Regel nach bestimmt man den Sulfidschwefel aus der Differenz des Gesammtschwefels und des Sulfatschwefels. Nur bei Schwefelkiesen, welche nach der Entschwefelung und Entkupferung viel als Eisenerze (Purpurerz) gebraucht werden, verfährt man nach der folgenden Methode:

Schwefelkies.

1. Bestimmung des Schwefels und Arsens.

1 g gepulverter Schwefelkies wird mit 10 g eines Gemisches von 2 Thln. Kaliumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat gemischt, mit einer Decke des gleichen Gemisches versehen und im Platin-, vorsichtigerer aber im Porzellan- oder Eisentiegel geschmolzen. Man lässt erkalten, löst in Wasser, filtrirt (wenn Blei zugezogen ist, nach Einleiten von Kohlensäure), wäscht mit siedendem Wasser, dem etwas Kaliumcarbonat zugemischt ist, aus und verdünnt im Messkolben auf 500 ccm.

250 ccm der alkalischen Flüssigkeit versetzt man mit 30 ccm concentrirter Salzsäure von 1,15 specif. Gewicht, erwärmt, bis die Kohlensäure entwichen ist, verdampft zur Trockne, setzt 5 ccm concentrirte Salzsäure zu, verdampft wieder, bis alle Salpetersäure fort ist, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt, erhitzt, filtrirt, fällt heiss mit Chlorbariumlösung und wägt als Bariumsulfat [1]).

Ist Arsen vorhanden, so verdampft man die verbleibenden 250 ccm mit reiner Schwefelsäure, bis alle Salpetersäure verjagt ist, nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, erhitzt auf 70° C. und leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss durch, filtrirt, wäscht aus, löst in Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat, fällt die ammoniakalisch gemachte Lösung mit Magnesiamischung und wägt schliesslich als Magnesiumpyroarsen ($Mg_2As_2O_7$) mit 48,39 Proc. Arsen (vergl. S. 707 und 738).

2. Bestimmung von Eisen, Kupfer und Zink.

Man behandelt das sehr fein gepulverte Kiespulver mit Königswasser bis zur vollständigen Zersetzung und bis aller Schwefel gelöst ist, verdampft mit Salzsäure zur Austreibung der Salpetersäure und geht dann, wie bei anderen Erzen weiter unten gezeigt ist, vor.

---

[1]) Fresenius, Quant. Anal. II, S. 455.

III. Bestimmung der Phosphorsäure.

5 bis 10 g fein gepulvertes Erz werden in 30 bis 60 ccm Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in 20 bis 40 ccm Chlorwasserstoffsäure wieder gelöst, die Lösung verdünnt, filtrirt und so behandelt, wie S. 705 beschrieben wurde. Die Gewichtsmenge des Magnesiumpyrophosphats ($Mg_2P_2O_7$) giebt, mit 0,6396 multiplicirt, das Gewicht der Phosphorsäure.

Den Rückstand der ersten Filtration muss man auf Phosphorsäure noch besonders prüfen, wenn Titansäure gegenwärtig ist. Man behandelt ihn mit Flusssäure und Schwefelsäure, zieht mit Wasser aus, wäscht und behandelt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und lässt die Flüssigkeit in ein Gefäss aus metallischem Zink fliessen oder bringt einige Gramm Zinkgranalien hinein. Ist Titansäure vorhanden, so erhält man eine rothe und schliesslich blaue Färbung. Man muss dann mit einer neuen Probe so, wie S. 743 für Phosphor und Titan im Eisen angegeben ist, vorgehen.

IV. Bestimmung der Titansäure.

Diese schwierige Bestimmung, welche noch schwieriger wird, wenn Phosphorsäure zugegen ist, wird am besten folgendermaassen ausgeführt:

5 bis 10 g Erz werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und dann wird, wie vorher angegeben, fortgefahren. Der Rückstand des Aufschliessens mit Fluss- und Schwefelsäure wird mit Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen und dann, wie S. 743 u. f. bei Titan im Eisen angegeben worden ist, weiter behandelt.

Blair giebt zutreffend als wesentliche Punkte der Methode an:

1. Trennung der Titansäure von der Hauptmasse des Eisens durch Ammoniumacetat in der desoxydirten Lösung.

2. Trennung von aller Phosphorsäure und des grösseren Theiles der Thonerde durch Schmelzung mit Natriumcarbonat, wodurch ein in Wasser unlösliches Natriumtitanat gebildet wird und gleichzeitig lösliches Natriumphosphat und -Aluminat entsteht.

3. Trennung der letzten Spuren Thonerde vom Eisen, Calcium u. s. w. durch Niederschlagen der Titansäure in der vollständig desoxydirten Lösung in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Essigsäure und etwas schwefliger Säure.

Wie weit hier die Rothesche Aetherprobe zweckmässig eingreifen kann, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben (vergl. S. 680 und 743).

V. Bestimmung von Mangan.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Man löst 1 g sehr fein gepulvertes Erz in Chlorwasserstoffsäure, scheidet Kieselsäure nach dem bekannten Verfahren (S. 659) ab, oxydirt die Lösung durch Kaliumchlorat, verdünnt sie etwas mit Wasser, neutralisirt mit Natriumcarbonat bis zum Eintreten der dunkelblutrothen Färbung, verdünnt zu 1 Liter und fällt nach Zusatz von Natriumacetat durch Erhitzen Eisen und Aluminium. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung noch einmal, wie vorbeschrieben, behandelt. Aus den vereinigten Filtraten fällt man zunächst das Mangan durch Zusatz von Bromwasser und Erwärmen und führt es schliesslich in Mangansulfür (MnS) über (S. 668).

2. Maassanalytische Methode.

Schneller als die gewichtsanalytische Methode führt die maassanalytische zum Ziel. Man benutzt der Regel nach die (S. 672) bei der Bestimmung des Mangangehaltes im Eisen beschriebene Dioxydprobe der Titration mit Kaliumpermanganat unter Anwendung von Zinkoxyd.

Man löst soviel Erz, dass darin etwa 0,3 bis 0,5 g Mangan enthalten sind, scheidet in bekannter Weise (S. 659) die Kieselsäure ab und bringt die Lösung, in welcher das Eisen vollkommen oxydirt und alle organische Substanz zerstört sein muss, in einen Messkolben, nimmt 200 bis 300 ccm mit der Pipette in ein Becherglas, neutralisirt mit Natriumcarbonat bis zum Eintritt der Farbenwandlung, setzt einen Ueberschuss von aufgeschlämmtem Zinkoxyd zu (vergl. S. 673) und schüttet den Inhalt des Becherglases in nahezu siedend heisse Kaliumpermanganatlösung, kocht und titrirt den Ueberschuss des Permanganats durch arsenige Säure zurück.

Die Umsetzungen geschehen nach den Formeln:

$$1)\quad 3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$$

$$2)\quad 2\,Mn_2O_7 + 3\,As_2O_3 = 3\,As_2O_5 + 4\,MnO_2.$$

Zieht man die der verbrauchten Menge arseniger Säure entsprechende Menge Permanganat ab, so ergiebt das Product aus Rest und Titer die Menge des Mangans, wobei der empirisch festgestellte Titer des Permanganats in Rechnung zu bringen ist[1]).

Man nimmt die Stärke der Flüssigkeiten so, dass 1 ccm Permanganatlösung = 0,005 g Eisen = 0,001473 g Mangan und 1 ccm Arsenigsäurelösung = 0,53 bis 0,63 ccm Permanganatlösung ist.

---

[1]) Kerl, Fortschritte, S. 76.

Vorsichtsmaassregeln.

Sollten sich die Erze nicht vollständig durch Säuren lösen lassen und Mangan im Rückstande bleiben, so muss man sie zuvor mit Kaliumnatriumcarbonat schmelzen.

Bei Gegenwart von viel organischer Substanz (z. B. im Kohleneisenstein) muss diese bei beiden Methoden zuvörderst durch Glühen zerstört werden.

Zu wissen, ob das Mangan in Form von Oxyd oder von Dioxyd (MnO_2) vorhanden ist, hat für den Eisenhüttenmann der Regel nach keinen Werth. Will man indessen die Menge des Dioxyds bestimmen, so geschieht das durch Feststellung der Oxydationswirkung auf Ferrosalze, z. B. $2FeSO_4 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 2H_2O$, d. h. ein Doppelatom Eisen (= 112) entspricht 1 Mol. MnO_2 (= 87).

VI. Bestimmung der Kieselsäure.

Man löst 1 g Erz in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst wieder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt durch ein aschenfreies Filter, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt den unlöslichen Rückstand, wie dies bei den Eisenuntersuchungen mehrfach (zum Beispiel S. 659 u. f.) erwähnt ist.

In der Praxis, z. B. in Oberschlesien, pflegt man bei übereinstimmender Zusammensetzung des in Chlorwasserstoffsäure bei einfachem Kochen unlöslichen Rückstandes oft den Procentgehalt an Kieselsäure darin nur ab und zu zu ermitteln und mit der gefundenen Zahl in allen anderen Fällen die Menge des Rückstandes einfach zu multipliciren.

Zur genauen Bestimmung behandelt man den Rückstand dagegen mit Fluorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, glüht, wägt und findet aus der Differenz die Menge der Kieselsäure. Indessen ist auch in diesem Falle die Bestimmung nicht ganz genau, da die Schwefelsäure sich mit etwa vorhandenem Kalk und Baryt zu feuerbeständigen Sulfaten verbindet.

Um noch genauere Ergebnisse zu erhalten, schmilzt man daher den Rückstand mit Natriumcarbonat, löst in Wasser, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, erhitzt zum Sieden, fügt Chlorbariumlösung zu, filtrirt, wägt das Bariumsulfat und ermittelt daraus die Schwefelsäure, deren Menge vom Gewicht des Rückstandes abzuziehen ist, ehe aus der Gewichtsdifferenz mit dem ersten Rückstande die Menge der Kieselsäure ermittelt wird.

Die Methode giebt nur dann falsche Ergebnisse, wenn Bariumsulfat fertig gebildet im Erze enthalten war; in diesem Falle muss das Bariumsulfat für sich ermittelt werden (s. S. 792).

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass das Erz mit der vierfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand scharf getrocknet und alles bis auf die Kieselsäure durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure ausgezogen wird. Der beim Filtriren als reine Kieselsäure angenommene Rückstand wird geglüht und gewogen.

VII. Bestimmung von Kieselsäure neben Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Manganoxyd und Baryt.

Man verwendet hierbei den löslichen und unlöslichen Theil zu besonderen Analysen. Zu diesem Zwecke wägt man 1 g Erz, löst in 15 ccm Chlorwasserstoffsäure, erhitzt schwach, setzt einige Tropfen Salpetersäure zu, erhitzt und dampft zur Trockne ein, löst wieder in Chlorwasserstoffsäure und verdampft zum zweiten Male, löst wieder in 10 ccm Chlorwasserstoffsäure und 30 ccm Wasser, filtrirt, überträgt den ganzen Rückstand auf ein aschenfreies Filter, wäscht mit kaltem, mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser, lässt das Filtrat und Waschwasser (*a*) in ein besonderes Gefäss fliessen, glüht und wägt den Rückstand (*b*).

Behandlung des Rückstandes b. Zu dem Rückstande fügt man das zehnfache Gewicht von Natriumcarbonat und schmilzt, behandelt die Schmelze mit heissem Wasser, bringt sie in eine Platin- oder Porzellanschale, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, verdampft zur Trockne, feuchtet mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser an, verdampft zum zweiten Male zur Trockne, bringt 5 ccm Chlorwasserstoffsäure und 15 ccm Wasser hinzu und lässt an warmer Stelle stehen.

Nach einiger Zeit verdünnt man mit etwa 20 ccm Wasser, filtrirt durch ein aschenfreies Filter, wäscht gut mit heissem Wasser aus, sammelt Filtrat und Waschwasser (*c*), trocknet und glüht den Rückstand und wägt ihn, behandelt ihn mit Fluorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, glüht und wägt. Ist die Differenz im Gewichte beider Rückstände erheblich (1 mg und mehr), so ist voraussichtlich Titansäure und Thonerde zugegen.

Das Filtrat *c* von der Kieselsäure wird zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Bromwasser und einem Ueberschuss an Ammoniak versetzt, filtrirt (Filtrat *d*), der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Thonerde gewogen.

Indessen kann dieser Niederschlag auch Titansäure, Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd und Phosphorsäure enthalten.

Das Filtrat *d* dampft man auf etwa 100 ccm ein, setzt Ammoniak und Ammoniumoxalat hinzu, kocht einige Minuten, lässt absetzen, filtrirt, glüht und wägt den Niederschlag als Kalkerde (CaO).

Zu dem Filtrat vom Calciumoxalat fügt man Natriumammoniumphosphat ($NaNH_4HPO_4$, $4H_2O$) und $^1/_3$ des Volumens der Lösung an Ammoniak, kühlt, rührt gut um und lässt den Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat [$Mg(NH_4)PO_4$] absetzen, filtrirt, wäscht mit Ammoniak- und Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser, trocknet, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat, dessen Gewicht mit 0,36036 multiplicirt das Gewicht der Magnesia (MgO) giebt.

Behandlung des Filtrats a. Das Filtrat von dem in Säure unlöslichen Rückstand wird gekocht, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, nochmals gekocht und filtrirt. Ein Niederschlag ist Bariumsulfat und ist, um den Baryt zu finden, mit 0,657 zu multipliciren.

Das Filtrat vom Bariumsulfat wird nach dem Erkalten mit Ammoniak neutralisirt, darauf die Lösung stark reducirt und nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Ammoniumacetat allmählich zum Sieden erhitzt und 5 Minuten darin erhalten. Eisenoxyd, Thonerde und, wenn vorhanden, noch Phosphorsäure, Titansäure, Chromoxyd und Arsensäure befinden sich im Niederschlage und werden nach der früher unter Eisen beschriebenen Methode getrennt (vergl. S. 745).

Das Filtrat wird auf etwa 200 ccm eingedampft, mit 20 bis 30 Tropfen Essigsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Ein Strom von Schwefelwasserstoff wird durch die Lösung geleitet, während sie heiss erhalten bleibt.

Der Niederschlag besteht aus den Sulfiden von Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt (*k*), er wird abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas Essigsäure zugefügt ist, gewaschen.

Aus dem Filtrat wird durch einen Ueberschuss von Ammoniak und Schwefelammonium und durch Kochen Mangan als Sulfür (MnS) gefällt, welches im Roseschen Tiegel weiter behandelt wird (vgl. S. 668).

Das Filtrat *d* wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, aller Schwefelwasserstoff fortgekocht, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt, Ammoniak und Ammoniumoxalat zugesetzt, der Niederschlag abfiltrirt, geglüht und als Calciumoxyd (CaO) gewogen.

Die Magnesia im Filtrat vom Kalkniederschlage wird als $Mg_2P_2O_7$ (siehe oben) bestimmt.

Die übrigen Substanzen (Alkalien u. s. w.) bestimmt man in besonderen Mengen des Erzes.

VIII. Bestimmung der Thonerde.

Den Gehalt an Thonerde ermittelt man aus dem mittelst Ammoniumacetat und Kochen gewonnenen Niederschlage von Eisenoxyd, Thonerde. Phosphorsäure u. s. w. (vergl. vorhergehende Methode) durch Lösen desselben in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, Einfliessenlassen dieser

Lösung in in einer Platinschale befindliche siedende Natronlauge (aus chemisch reinem Aetznatron hergestellt), Kochen, Erkaltenlassen, Verdünnen und Filtriren.

Das stark alkalische Filtrat wird mit Chlorwasserstoffsäure schwach übersättigt; darauf wird Ammoniak in kleinen Ueberschüssen zugefügt, dann mit Essigsäure neutralisirt und nunmehr die Thonerde durch 5 Minuten langes Kochen niedergeschlagen. Ganz rein, d. h. frei von Alkalien erhält man sie nur durch nochmaliges Auflösen und Fällen mit Ammoniak in der Siedehitze. War im Erze Phosphorsäure enthalten, so befindet sich diese vollständig bei der Thonerde. Ihre Menge wird durch besondere Bestimmung ermittelt und von der unreinen Thonerde in Abzug gebracht.

Häufig bestimmt man die Thonerde aus der Differenz, indem man den Niederschlag von Eisenoxyd mit Thonerde und Phosphorsäure glüht und wägt, hinterher mit Kaliumbisulfat aufschliesst und den Gehalt an Eisen durch Titration ermittelt, Phosphorsäure für sich bestimmt und das Gewicht beider von dem Gewichte des Gesammtniederschlages abzieht.

IX. Bestimmung von Kalkerde und Magnesia.

Soll nur Kalk und Magnesia bestimmt werden, und zwar nur, soweit sie löslich in Salzsäure sind, was der Regel nach genügt, da die im Rückstande zurückbleibenden Mengen sehr gering zu sein pflegen, so beginnt man damit, in der Lösung, welche man mit Ammoniak übersättigt hat, alles durch Schwefelammonium Niederschlagbare zu entfernen, zu filtriren und aus dem Filtrate den Schwefelwasserstoff auszutreiben, dann aber den Kalk zu fällen. Dies geschieht durch Oxalsäure bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak durch Erwärmen. Nach einer Stunde wird filtrirt, der Niederschlag durch Glühen in Aetzkalk übergeführt und gewogen, aus dem Filtrat die Magnesia mit Natriumphosphat und Ammoniak, wie S. 798 angegeben, bestimmt.

Auf vielen Hüttenwerken berechnet man zum Zwecke der Feststellung der Möllerung alles in Salzsäure Lösliche nach Abzug des Eisenoxyds als Kalkerde und Magnesia.

X. Bestimmung von Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink.

Zur Bestimmung von Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink benutzt man stets den Niederschlag, welcher nach Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde nach der Behandlung mit Essigsäure (vgl. *k*, Nr. VII, S. 798) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das erhitzte essigsaure Filtrat erhalten wurde.

Dieser Niederschlag wird auf dem Filter mit erhitzter Salzsäure behandelt und der in Salzsäure nicht lösliche Theil sodann mit Königs-

wasser in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure in einer Porzellanschale vollkommen abgedampft. Den Rückstand nimmt man mit wenig kaltem Wasser auf und filtrirt von etwa abgeschiedenem Bleisulfat ab. Aus dem Filtrat wird zunächst das Kupfer durch Zusatz einiger Cubikcentimeter Schwefelwasserstoffwasser und Erwärmen als Sulfid abgeschieden, auf einem Filter gesammelt und, wie S. 721 angegeben, weiter behandelt.

Das Filtrat hiervon wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, nach dem Erkalten mit Natriumcarbonat genau neutralisirt, dann mit einigen Tropfen sog. Normalschwefelsäure (98 g Schwefelsäure in 1 Liter) angesäuert; hierauf wird Zink durch Uebersättigen mit Schwefelwasserstoff als weisses Zinksulfid gefällt.

Man lässt eine Nacht über stehen, filtrirt, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trocknet und röstet den Rückstand im Porzellantiegel, erhitzt ihn mehrere Male mit Ammoniumcarbonat (um alle etwa gebildete Schwefelsäure auszutreiben), lässt erkalten und wägt als Zinkoxyd (ZnO) mit 80,262 Proc. Zink.

Das Filtrat wird mit einer Lösung von 0,5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt; dann werden Kobalt und Nickel durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfide ausgefällt und, wenn erwünscht, nach der S. 725 angegebenen Methode getrennt.

XI. Bestimmung von Kupfer, Blei, Arsen und Antimon.

10 g Erzpulver werden mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure unter Kaliumchloratzusatz gelöst.

Man verdünnt, desoxydirt mit Ammoniumbisulfit (NH_4HSO_3), treibt den Ueberschuss an schwefliger Säure aus, leitet Schwefelwasserstoff durch, lässt stehen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn dann mit kaltem Wasser, erhitzt mit einigen Cubikcentimetern farblosen Schwefelkaliums, verdünnt auf 100 ccm, filtrirt vom Ungelösten ab und wäscht mit etwas Schwefelkalium haltendem Wasser aus.

Die Lösung (*a*) enthält die Sulfide von Arsen und Antimon, der Rückstand (*b*) die Sulfide von Kupfer und Blei.

Der Rückstand *b* wird mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure erhitzt, bis alle schwarzen Sulfide gelöst sind, mit heissem Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure bis zur Abgabe von Schwefelsäuredämpfen abgedampft, abgekühlt, mit 25 ccm kaltem Wasser verdünnt und mit dem halben Volumen von Alkohol versetzt. Man lässt absetzen und filtrirt das gebildete Bleisulfat ($PbSO_4$) ab, wäscht mit Alkohol und Wasser aus, erhitzt und wägt, behandelt mit einer starken ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcitrat, löst damit das Bleisulfat, wäscht mit heissem Wasser aus und wägt wieder. Die Differenz beider Gewichte

ist Bleisulfat, dessen Gewicht mit 0,683 multiplicirt, das Gewicht des Bleies giebt.

Oder man verfährt mit dem Rückstand *b* folgendermaassen: Man übergiesst ihn auf dem Filter erst mit erwärmter Chlorwasserstoffsäure, wäscht einmal aus und löst den noch verbleibenden Rückstand in Königswasser.

Die beiden vereinigten Lösungen werden zur Abscheidung des Bleies mit einigen Tropfen Schwefelsäure in der Porzellanschale abgedampft, der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und das Bleisulfat wird auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, dem einige Tropfen Schwefelsäure und Alkohol zugesetzt sind. Das Bleisulfat wird getrocknet, möglichst vom Filter heruntergebracht, das Filter im gewogenen Porzellantiegel verascht, der Niederschlag zur Asche gefügt, mit dieser gelinde geglüht und als Bleisulfat ($PbSO_4$) mit 68,3 Proc. Blei gewogen.

Sollte man befürchten, dass das Bleisulfat noch von Kieselsäure verunreinigt ist, so löst man es in concentrirter Ammoniumacetatlösung, filtrirt, verdünnt stark mit Wasser und fällt mit Ueberschuss von Schwefelsäure das nunmehr reine Bleisulfat aus.

Aus dem Filtrat vom Bleisulfat treibt man den Alkohol durch Kochen aus und schlägt das Kupfer galvanisch nieder, wie S. 720 beschrieben ist, oder wählt die Behandlung im Roseschen Tiegel (S. 668 und 721), falls eine grosse Menge vorhanden sein sollte. Sonst aber, da das Kupfer meist nur in geringen Mengen im Eisenerz aufzutreten pflegt, fällt man es durch Schwefelwasserstoff aus, sammelt das Sulfid auf einem kleinen Filter und bringt dasselbe noch feucht in einen gewogenen Platintiegel, verascht darin, röstet und wägt das entstandene Kupferoxyd (vergl. S. 722).

Die Lösung *a*, welche Arsen und Antimon enthält, bleibt an einem warmen Orte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert stehen oder wird schwach erhitzt. Man sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit warmem Wasser, Alkohol und, wenn nöthig, schliesslich mit Schwefelkohlenstoff aus, um den Ueberschuss an Schwefel fortzuschaffen, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, erwärmt unter weiterem Zusatze von kleinen Mengen Kaliumchlorat, bis alles gelöst ist, verdünnt mit etwa 20 ccm warmem Wasser und fügt einige Krystalle von Weinsteinsäure hinzu, um das Antimon in Lösung zu halten. Nun setzt man einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak zu und 5 ccm Magnesiamischung (vergl. S. 707), sowie $^1/_3$ des Volums der Lösung an Ammoniak, kühlt ab, rührt um und lässt das Doppelsalz der Arsensäure, $Mg(NH_4)AsO_4 + aq.$, während 24 Stunden absetzen, um darin das Arsen, wie oben S. 738 angegeben, zu bestimmen.

Das Filtrat wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und auf etwa 250 ccm verdünnt. Schwefelwasserstoff wird unter allmählicher Er-

hitzung bis zum Kochen durchgeleitet, ein Ueberschuss daran durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben; dann wird filtrirt und ausgewaschen; der Rückstand auf dem Filter wird in wenig erwärmtem Schwefelammonium gelöst; diese Lösung wird in einem geräumigen Porzellantiegel eingedunstet und der dann verbleibende Rückstand wird durch Oxydation vermittelst Salpetersäure in antimonige Säure (SbO_2) übergeführt, und als solche gewogen (s. S. 739).

XII. Bestimmung von Chrom.

Man schmilzt 1 bis 2 g fein gepulvertes Erz mit dem zehnfachen Gewicht von Natriumcarbonat und etwas Kaliumnitrat, behandelt die Schmelze mit Wasser und sieht zu, ob die Lösung (von Mangan) gefärbt ist. Bejahenden Falles reducirt man das Mangan mit Alkohol. Bei Gegenwart von Chrom ist die Lösung danach stets gelblich gefärbt und Farblosigkeit kann als Beweis der Abwesenheit von Chrom gelten. Man schmilzt den abfiltrirten Rückstand sammt Niederschlag nochmals mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat und behandelt ihn ebenso, wie vorher angegeben, vereinigt beide Filtrate, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, verdampft zur Trockne, macht dadurch die Kieselsäure unlöslich und reducirt gleichzeitig die Chromsäure zu Chromoxyd. Man löst mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt, filtrirt und schlägt Chromoxyd und Thonerde mit Ammoniak und wenig Schwefelammonium nieder, kocht, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht den Niederschlag, schmilzt ihn mit thunlichst wenig Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, behandelt mit Wasser und verdampft die Lösung in einer Platinschale bis zur starken Einengung unter zeitweiser Zufügung von Ammoniumnitratkrystallen. Ist die Lösung syrupsdick, so setzt man etwas Ammoniak zu und filtrirt. Es waren alle Thonerde, Thonerdephosphate, Manganoxyde u. s. w. niedergeschlagen worden und man kann diesen Niederschlag zur Bestimmung der Thonerde benutzen. In der Lösung bleiben nur Alkalien und Alkalichromate. Man setzt schwefligsaures Wasser zu, welches die gelbe Farbe der Lösung in eine grüne überführt, kocht, setzt einen Ueberschuss an Ammoniak und einige Tropfen Schwefelammonium zu, kocht nochmals, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt als Chromoxyd, dessen Gewicht mit 0,6862 multiplicirt die Menge des Chroms ergiebt.

XIII. Bestimmung von Wolfram.

1 bis 10 g Erz, je nach dem Gehalte an Wolframsäure, werden in Salzsäure unter absatzweisem Zusatz von Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand

wieder mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und wieder verdampft, nochmals mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, verdünnt, filtrirt, mit angesäuertem Wasser und schliesslich mit Alkohol ausgewaschen, dann auf dem Filter mit Ammoniak behandelt. Das Filtrat dieser letzten Behandlung wird in der Platinschale stark eingeengt, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und filtrirt; das Filtrat wird sorgfältig ganz zur Trockne verdampft, erhitzt und geglüht. Der Rückstand ist Wolframsäure (WO_3), deren Gewicht mit 0,793 zu multipliciren ist, um Wolfram zu finden.

XIV. Bestimmung von Vanadin.

Man schmilzt 5 g Erz mit 30 g Natriumcarbonat und 1 bis 5 g Natriumnitrat und geht im übrigen genau so vor, wie S. 734 gezeigt wurde.

XV. Bestimmung der Alkalien.

Gesammtbestimmung der Alkalien.

Um die gesammte Menge der Alkalien in einem Erze zu finden, geht man folgendermaassen vor:

1 g des sehr fein gepulverten Erzes wird in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade aufgeschlossen. Man verdampft die Lösung und glüht schliesslich den Rückstand gelinde. Nach dem Erkalten der Schale löst man den Rückstand in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser zu ungefähr 200 ccm, fügt einen geringen Ueberschuss von Ammoniak und etwas Ammoniumoxalatlösung hinzu, kocht 5 Minuten, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, verdampft das Filtrat in einer geräumigen Platinschale und glüht den Rückstand bis zur vollständigen Vertreibung aller Ammoniumsalze. Der Rückstand in der Platinschale wird mit einigen Cubikcentimetern der sog. Schaffgotschen Lösung (Ammoniumcarbonat und Ammoniak) übergossen und nach einer Stunde durch ein ganz kleines Filter von dem Magnesiumcarbonat abfiltrirt. Die Lösung wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade bei etwa 40° C. verdunstet, der Rückstand geglüht, mit wenig heissem Wasser behandelt, die Lösung in einen gewogenen Platintiegel gebracht, eingedampft, und nach starkem Glühen werden die Sulfate von Kalium und Natrium gewogen.

Oft finden sich die Alkalien, welche in den Eisenerzen enthalten sind, ganz in dem unlöslichen kieselsäurehaltigen Rückstande vor und können dann durch Differenz, nach Abzug der Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Magnesia u. s. w., allerdings ungenau, gefunden werden.

Für genauere Bestimmungen löst man in diesem Falle 3 g des Erzes in Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, löst in 10 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser, verdünnt, filtrirt, glüht den unlöslichen Rückstand, behandelt ihn mit Fluorwasserstoffsäure und 10 bis 30 Tropfen Schwefelsäure, verdampft bis zur Abgabe reichlicher Schwefelsäuredämpfe, löst in Wasser mit etwas Salzsäure, verdünnt in einer Platinschale auf 100 ccm, erhitzt zum Kochen und fügt einen Ueberschuss von Ammoniak zu, kocht und filtrirt von der Thonerde ab, verdampft das Filtrat zur Trockne und erhitzt bis zur Zerstörung der Ammoniaksalze. Den Rückstand behandelt man mit etwas Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt Ammoniumoxalat zur Fällung des Calciums bei, filtrirt in eine Platinschale, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zu dunkler Rothglut, behandelt den Rückstand mit etwas Wasser, filtrirt und erhitzt das Filtrat mit genügend Bariumacetat, um alle Schwefelsäure niederzuschlagen, und filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und bis zur Zersetzung der Acetate geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, abfiltrirt und zum Filtrate werden einige Tropfen Barythydrat gefügt. Wieder wird zur Trockne eingedampft, in einigen Cubikcentimetern Wasser gelöst, und in einen gewogenen Tiegel filtrirt.

Man dampft stark ein, setzt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu, verdampft zur Trockne, erhitzt zu dunkler Rothglut, kühlt ab und wägt als Kalium- und Natriumchlorid.

Scheidung der Alkalien.

Man löst den beide Alkalien enthaltenden Rückstand in wenig Wasser und setzt Platinchloridlösung zu; verdampft im Wasserbade so weit, dass beim Abkühlen die Masse fest wird, setzt etwas Wasser zu und dann ein gleiches Volumen Alkohol, filtrirt, wäscht mit Alkohol aus, trocknet bei 120° C. und wägt als Kaliumplatinchlorid (K_2PtCl_6). Dies multiplicirt mit 0,193, giebt das Gewicht des Kalis (K_2O).

Multiplicirt man das Gewicht des ermittelten Kaliumplatinchlorids mit 0,3056, so erhält man die entsprechende Menge Chlorkalium, multiplicirt man es mit 1,8512, so erhält man die entsprechende Menge Kaliumsulfat.

Durch Abzug der gefundenen Menge vom Gesammtgewicht ergiebt sich die Menge des Chlornatriums, welche mit 0,5299 multiplicirt, oder die Menge des Natriumsulfats, welche mit 0,4366 multiplicirt, das Gewicht des Natrons (Na_2O) ergiebt.

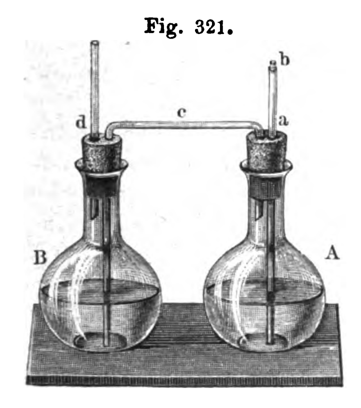
XVI. Bestimmung von Kohlensäure, Kohlenstoff und gebundenem Wasser.

Kohlensäure. Eine ganz genaue Gewichtsbestimmung der Kohlensäure in Eisenerzen ist der Regel nach nicht erforderlich. Die folgende Methode genügt dann:

Man benutzt den in Fig. 321 abgebildeten Apparat.

Der Kolben *A*, welcher mit 1 g Erz und 15 ccm ausgekochtem Wasser beschickt wird, hat etwa 50 ccm Inhalt, der Kolben *B*, der bis zur Hälfte seines Volumens mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, hat 40 ccm. Beide sind durch das Winkelrohr *c* verbunden. Auf *a* ist ein Stück Gummirohr mit Glasstab *b* gesetzt.

Fig. 321.



Kohlensäureapparat.

Der ganze Apparat (etwa 100 g) wird gewogen. Man saugt dann an dem Rohre *d*, wobei einige Luftblasen von *A* nach *B* übertreten. Hört man mit Saugen auf, so steigt die Schwefelsäure in dem Rohre *c* auf und bleibt auf dem Stande stehen, falls der Apparat dicht ist. Dann saugt man mehr Luft aus und bringt Schwefelsäure zum Ueberfliessen nach *A*. Kohlensäure wird entwickelt und entweicht durch die Schwefelsäure *B*, Feuchtigkeit zurücklassend. Dies wiederholt man, so lange Gasentwickelung stattfindet. Dann erwärmt man den Kolben *A* bis zu gelindem Sieden und unterhält dies, so lange Gasblasen in *B* entweichen. Hierauf entfernt man den Verschluss *b* aus dem Rohre *a*, verbindet letzteres schnell durch einen Kautschukschlauch mit einem Chlorcalciumrohre und entfernt die Flamme unter *A*. Es tritt nun getrocknete Luft nach *A* zurück, während das Rohr *d* verschlossen wird. Schliesslich saugt man etwa zurückgebliebene Kohlensäure durch *d* ab, steckt den Verschluss bei *a* wieder auf und wägt den ganzen Apparat, nachdem er vollständig erkaltet war, wieder.

Der Gewichtsverlust giebt die Kohlensäure an.

Wasser und organische Substanz findet man bei kohlensäurefreien Erzen durch Gewichtsverlust nach dem Glühen in atmosphärischer Luft. Erze, welche nennenswerthe Mengen Eisenoxydul enthalten, können diesem Verfahren nicht unterworfen werden.

Bei kohlensäurehaltigen Erzen zieht man von dem Verluste die gefundene Kohlensäure ab.

In allen Fällen, in denen eine chemische Veränderung der zurückbleibenden Substanz erfolgt oder erwartet werden kann, muss man eine directe Bestimmung vornehmen, falls nicht etwa alle Bestandtheile des Erzes für sich bestimmt und die Differenz von 100 als Wasser und organische Substanz angesehen werden soll, was stets sehr zweifelhafte Ergebnisse liefert.

Man erhitzt zur Wasserbestimmung das Erz in einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase oder in einer kurzen (50 cm langen) Porzellanröhre, durch welche langsam ein Strom ganz trockener Luft geleitet wird. Die mit Wasserdampf gemischte Luft tritt dann in ein gewogenes Chlorcalciumrohr, welches mit dem Kugelrohre verbunden ist. Nachdem alles Wasser verflüchtigt ist, leitet man zur Verdrängung des Wasserdampfes noch einige Zeit trockene Luft durch den Apparat.

Den Kohlenstoff der organischen Substanz bestimmt man am besten im Verbrennungsapparate (vergl. S. 604 u. f.) und wägt ihn als Kohlensäure. Ist das Erz indessen ausserdem kohlensäurehaltig (wie das z. B. der Fall ist bei rohen Kohleneisenerzen), so bestimmt man die gebundene und die durch Verbrennung gebildete Kohlensäure im Verbrennungsapparate gemeinschaftlich und zieht die nach der vorher angegebenen Methode gefundene, im Erze fertig gebildet vorhanden gewesene Kohlensäure von der Gesammtmenge ab.

Um die Zusammensetzung organischer Substanzen zu finden, muss eine vollkommene Elementaranalyse gemacht werden, jedoch kommt dieser Fall in Eisenhüttenlaboratorien nicht vor.

II. Zuschläge und Ofenfuttermaterialien.

Unter den Zuschlägen spielen die Kalksteine und der Flussspat die Hauptrolle, für das Ofenfutter die Thone, die Sande (Quarze), die Dolomite und der Magnesit.

Bei diesen Stoffen kommt es gewöhnlich auf die durch die chemische Zusammensetzung bedingte Feuerfestigkeit an. Kalkstein, Dolomit und Magnesit sind um so feuerfester, je weniger Kieselsäure, Sand und Quarz, je weniger Alkalien und alkalische Erden sie enthalten. Bei Thonen kann man die Feuerfestigkeit schwer aus der Zusammensetzung ableiten und prüft sie daher unmittelbar mechanisch.

A. Untersuchung der Kalksteine, Dolomite und Magnesite.

In allen diesen Substanzen muss man auf den Gehalt an Calcium- und Magnesiumcarbonat, ferner auf Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd prüfen, und der Regel nach auch einen Gehalt an Phosphor und Schwefel feststellen.

Erste Methode.

Man nimmt zuvörderst eine hinreichend grosse Durchschnittsprobe, aus der man dann die zur Analyse aufzuwendende Menge (etwa 1 g, wenn man nicht Phosphorsäure, etwa 10 g, wenn man letztere bestimmen will) aussondert. Die gepulverte Substanz wird bei 100° getrocknet und mit sehr verdünnter Salpetersäure erhitzt. Dadurch werden die Carbonate nebst dem Calciumphosphat gelöst, der Thon dagegen bleibt zurück. Letzterer wird abfiltrirt und nach dem Glühen für sich gewogen.

Ist keine Phosphorsäure zugegen, so verfährt man mit der zur Oxydation etwa vorhandenen Eisenoxyduls zuvor stark erhitzten und wieder abgekühlten Lösung wie folgt: Die (erkaltete) Lösung wird mit

Ammoniak neutralisirt, mit kleinen Mengen Ammoniumacetat versetzt und gekocht, der etwa entstandene Niederschlag von **Eisenoxyd** schnell abfiltrirt, geglüht und gewogen. Hierauf wird die Kalkerde durch Ammoniumoxalat gefällt und zu schnellem Absatz gelinde erwärmt, filtrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht, zur vollständigen Ueberführung in Calciumcarbonat mit etwas Ammoniumcarbonat benetzt, nochmals gelinde geglüht und als Calciumcarbonat gewogen. Das Magnesiumcarbonat erhält man durch Differenz oder findet es, indem man die rückständige Lösung mit Salmiak und darauf mit caustischem Ammoniak vermischt und die Magnesia durch Natriumphosphat als Ammoniummagnesiumphosphat fällt. Nach längerem Absetzen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser (3 Thln. Wasser, 1 Thl. Ammoniak) gewaschen, getrocknet, geglüht, in Magnesiumpyrophosphat mit 36,44 Proc. Magnesia verwandelt und gewogen.

Ist dagegen Phosphorsäure zugegen, so nimmt man einen Theil der von dem Unlöslichen abfiltrirten Flüssigkeit, welche etwa 1 g Substanz entsprechen sollte, engt die Lösung auf dem Wasserbade bis auf wenige Cubikcentimeter ein und fällt die Phosphorsäure nach der S. 708 u. f. beschriebenen Methode mit Ammoniummolybdatflüssigkeit.

In diesem Falle wird dann Kalkerde aus einer besonderen Menge des ersten Filtrats, welche ebenfalls etwa 1 g Substanz entspricht, bestimmt. Die Flüssigkeit wird abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, mit etwas Ammoniumacetat und einigen Cubikcentimetern freier Essigsäure versetzt und die Kalkerde durch Oxalsäure in der Kälte niedergeschlagen. Aus dem Filtrat bestimmt man die Magnesia in der oben beschriebenen Art und Weise.

Zur Analyse des **Thones** (auch Sandes), welcher bei der Behandlung des Kalksteinpulvers mit verdünnter Salpetersäure zurückgeblieben war, schliesst man denselben am besten durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf, dampft den grössten Theil der Säure ab und löst den Rückstand in erwärmter und concentrirter Salzsäure. Es bleibt Kieselsäure zurück, welche abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Die Differenz kann der Regel nach als Thonerde angesehen werden; indessen enthält die Lösung ausser Thonerde auch oft noch Eisen, Mangan und Alkalien, welche, wie dies bei der Analyse der Eisenerze geschildert ist, einzeln bestimmt werden können.

Hinsichtlich des **Schwefelgehalts** genügt es für die Praxis, ihn in der Gesammtheit zu kennen. Es ist daher gleichgültig, in welcher Form er im Kalkstein enthalten ist, d. h. als Schwefelmetall oder Sulfat. Man behandelt zu seiner Bestimmung eine besondere Menge (etwa 10 g) des Gesteins mit concentrirter Salpetersäure, die man in kleinen Quantitäten über das gepulverte Material giesst.

Darauf dampft man ab, übergiesst den Rückstand mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure, dampft nochmals ab, um die Salpetersäure zu entfernen, behandelt mit Wasser und etwas Salzsäure in der Wärme, filtrirt und

fällt aus dem siedend heissen Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbarium.

Zur Bestimmung eines grösseren Gehaltes an Eisen empfiehlt es sich, eine besondere Menge der Substanz (etwa 2 g) in der Muffel stark zu glühen, um alle organischen Substanzen zu zerstören, dann das Pulver nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure zu erhitzen, die freie Säure möglichst abzudampfen und das in Lösung befindliche Eisenchlorid nach der Jodkaliummethode (S. 775) zu titriren.

Zweite Methode.

Man wägt 1 g Pulver ab, nachdem es bei 100° getrocknet war, löst in 5 ccm mit 25 ccm Wasser verdünnter Salzsäure unter Zufügung von etwas Bromwasser, erwärmt auf dem Sandbade und dampft zur Trockne ein, löst wieder in 10 ccm mit 50 ccm Wasser verdünnter Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt den unlöslichen Rückstand (*a*).

Das Filtrat erhitzt man zum Kochen, fügt Ammoniak in geringem Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und wäscht aus, löst den Niederschlag auf dem Filter in etwas verdünnter Salzsäure, verdünnt die Lösung, kocht und schlägt wieder mit Ammoniak nieder, filtrirt in das das erste Filtrat enthaltende Gefäss, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt als Thonerde plus Eisenoxyd.

Die vereinigten Filtrate erhitzt man zum Sieden, fügt so viel (etwa 25 ccm) Ammoniumoxalatlösung hinzu, um alles Calcium und Magnesium in Oxalate zu verwandeln, lässt das Calciumoxalat absetzen, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser, trocknet, glüht, schliesslich bei der höchsten Temperatur der Gebläselampe, lässt im Trockner erkalten, wägt schnell, glüht wieder und wägt nochmals. Stimmen beide Gewichte überein, so hat man reines Calciumoxyd (CaO), sonst wiederholt man die Operation bis zur Uebereinstimmung der Gewichte. Fünf Minuten Behandlung über dem Gebläse genügen, um $^1/_2$ g Calciumcarbonat vollständig in Aetzkalk überzuführen.

Das Gewicht der Kalkerde multiplicirt mit 1,7857 giebt das Gewicht des Calciumcarbonats.

Zum Filtrate von Calciumoxalat fügt man etwa 30 ccm einer gesättigten Lösung von Natrium-Ammoniumphosphat, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und verdampft auf etwa 300 ccm. Etwa sich ausscheidenden Niederschlag löst man wieder in etwas Chlorwasserstoffsäure. Man kühlt die Lösung und setzt, unter Umrühren, tropfenweis Ammoniak bis zur beginnenden deutlichen alkalischen Reaction, dann noch etwa $^1/_4$ des Volumens der neutralisirten Lösung zu. Nun lässt man absetzen, filtrirt, wäscht mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak und 2 Thln. Wasser, welches 100 g Ammoniumnitrat auf 1 Liter enthält, trocknet, glüht sorgfältig und wägt als Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$), welches mit 0,36036 multiplicirt das Gewicht der Magnesia und mit 0,757 multiplicirt das Gewicht des Magnesiumcarbonats giebt.

Den unlöslichen Rückstand *a* (S. 809) schmilzt man mit Natriumcarbonat im Platintiegel, erhitzt mit Wasser, wäscht, löst anhaftende Rückstände mit Chlorwasserstoffsäure und fügt die Lösung zur ersten, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, dampft zur Trockne ein, befeuchtet mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, dampft wieder zur Trockne ein, und lässt mit 5 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser an einem warmen Orte stehen, verdünnt mit 20 ccm Wasser, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser, trocknet, glüht und wägt, behandelt den Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure und einem bis zwei Tropfen Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein, glüht und wägt. Die Differenz der Gewichte ist Kieselsäure.

Nöthigenfalls bestimmt man im Rückstande noch Titansäure, Bariumsulfat und Thonerde.

Die übrigen Substanzen bestimmt man wie bei Eisenerzen.

Phosphorsäure bestimmt man in besonderer Probe nach der Molybdänsäureprobe (S. 708).

Zur Schwefelbestimmung verfährt man entweder sogleich, wie bei den Erzen angegeben war, oder man schmilzt 1 g Substanz mit Natriumcarbonat und Natriumnitrat, und verfährt dann ebenso, wie dort zur Bestimmung des Gesammtschwefels angegeben war (vergl. S. 792).

Analyse des Flussspats.

Es genügt für die Beurtheilung des Flussspats, dessen hinreichende Reinheit von Schwefelmetallen man leicht mit dem Auge beurtheilen kann, den Kalkgehalt zu bestimmen.

Man erhitzt zu diesem Zwecke die sehr fein gepulverte Probe (etwa 0,5 g) im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure und verdampft beinahe bis zur Trockne. Das so erhaltene Calciumsulfat wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak im grossen Ueberschusse und Ammoniumoxalat versetzt; das niedergefallene Calciumoxalat wird entweder in Calciumcarbonat oder in Aetzkalk übergeführt (vergl. S. 809).

B. Untersuchung der Sande (Ganister, Quarz und Sandstein).

Man wägt 2 g der feingepulverten Substanz ab, feuchtet die Probe im Platintiegel mit kaltem Wasser an, fügt sechs bis acht Tropfen Schwefelsäure zu und löst dann in allmählich zugetröpfelter Fluorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, erhitzt zur Rothglut, bis alle Schwefelsäure ausgetrieben ist, lässt erkalten, fügt etwas Kaliumnatriumcarbonat hinzu und schmilzt, löst die Schmelze in Wasser, setzt Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss zu und bestimmt, wie bei Eisenerzen, Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde und Magnesia (vergl. S. 797 u. f.).

Wasser und organische Substanzen bestimmt man der Regel nach durch Gewichtsverlust beim Glühen, sonst wie bei den Eisenerzen (vergl. S. 805).

Die gefundene Gewichtsmenge aller Substanzen von dem Gewichte der eingewogenen Menge abgezogen giebt die Kieselsäure.

Für rohere Proben genügt es, 5 g der fein gepulverten, bei 100° C. getrockneten Substanz längere Zeit mit Königswasser zu kochen. Dann filtrirt man, wäscht gut aus, trocknet, glüht, wägt und betrachtet das Gewogene als Kieselsäure.

C. Untersuchung feuerfester Thone.

a) Untersuchung auf Feuerfestigkeit.

Die Prüfung der Feuerfestigkeit der Thone beruht entweder auf dem Vergleiche des Verhaltens unbekannter Thone mit dem bekannter, für welche z. B. Bischof 13 Arten aufstellt, oder auf der Mischung verschiedener Thone mit einander, z. B. eines sehr feuerfesten und eines leicht schmelzbaren in verschiedenem Verhältnisse [1]), oder endlich in der Mischung eines feuerfesten Thones mit anderen Substanzen, z. B. nach Seger von Kaolin, Quarz, Feldspat und Marmor.

Diese letzte Methode hat sich besonders gut bewährt.

Die Zusammensetzungen geben folgenden Gehalt an Kali, Kalkerde, Thonerde und Kieselsäure:

Nr.	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Nr.	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2
1	1	—	1	12	19	0,3	0,7	3,5	35
2	0,5	0,5	0,5	6	20	0,3	0,7	3,9	39
3	0,33	0,66	0,33	4	21	0,3	0,7	4,4	44
4	0,25	0,75	0,25	3	22	0,3	0,7	4,9	49
5	1	—	1	18	23	0,3	0,7	5,4	54
6	0,5	0,5	0,5	9	24	0,3	0,7	6,0	60
7	0,33	0,66	0,33	6	25	0,3	0,7	6,6	66
8	0,25	0,75	0,25	4,5	26	0,3	0,7	7,2	72
9	1	—	0,2	2	27	0,3	0,7	20	200
11 [2])	0,3	0,7	1,2	12	28	—	—	1	10
12	0,3	0,7	1,4	14	29	—	—	1	8
13	0,3	0,7	1,6	16	30	—	—	1	6
14	0.3	0,7	1,8	18	31	—	—	1	5
15	0,3	0,7	2,1	21	32	—	—	1	4
16	0,3	0,7	2,4	24	33	—	—	1	3
17	0,3	0,7	2,7	27	34	—	—	1	2,5
18	0,3	0,7	3,1	31	35	—	—	1	2

[1]) Z. B. Thon von Saarau und Thon von Niederpleis.

[2]) Nr. 10 fehlt in den ursprünglichen Mittheilungen. Die Kegel von niedrigerem Schmelzpunkte haben keinen Werth für die Bestimmung der Beständigkeit der feuerfesten Thone, da sie zu leicht schmelzbar für metallurgische Zwecke sind, sie können aber zum Vergleiche mit den Schmelzpunkten anderer Stoffe benutzt werden.

Die Mischungen der angegebenen Zusammensetzung werden hergestellt aus Feldspath, Quarz, Marmor und Zettlitzer Kaolin in entsprechendem Verhältnisse [1]).

Das Gemisch Nr. 35 entspricht dem Schmelzgrade des Zettlitzer Kaolins, welchen man bei praktisch erreichbaren Hitzegraden nicht mehr ganz niederschmelzen kann.

Die steigenden Temperaturen, in Graden C. ausgedrückt, sind nach den Schmelztemperaturen von Metallen fortgesetzt. Nämlich:

Schmelzpunkt von	reinem Silber	960°
„ „	Silber mit 20 Proc. Gold	983°
„ „	„ „ 40 „ „	1006°
„ „	„ „ 60 „ „	1029°
„ „	„ „ 80 „ „	1052°
„ „	reinem Golde	1075°
„ „	Gold mit 5 Proc. Platin	1110°
„ „	„ „ 10 „ „	1145°

Der Schmelzpunkt des Kegels:

Nr. 11 = 1150° C.	Nr. 18 = 1352° C.	Nr. 25 = 1555° C.
„ 12 = 1179° „	„ 19 = 1381° „	„ 26 = 1584° „
„ 13 = 1208° „	„ 20 = 1410° „	„ 27 = 1613° „
„ 14 = 1237° „	„ 21 = 1439° „	„ 28 = 1642° „
„ 15 = 1266° „	„ 22 = 1468° „	„ 29 = 1671° „
„ 16 = 1295° „	„ 23 = 1497° „	„ 30 = 1700° „
„ 17 = 1323° „	„ 24 = 1523° „	„ 31 = 1729° „

u. s. w. um je 29° steigend.

Man stellt zur Temperaturbestimmung je zwei gleiche Kegel an die heisseste und die kälteste Stelle des zu messenden Raumes, bei Vergleichen der Schmelzpunkte aber den Kegel, welcher aus der auf die Schmelzbarkeit zu prüfenden Masse hergestellt ist, zwischen zwei Normalkegel verschiedener, auf einander folgender Nummern.

Die Probekegel werden so aufgestellt, dass man sie, am besten durch ein in die Ofenmündung oder eine Thür gelegtes Horizontalrohr, beobachten kann.

Beim Schmelzen neigen sich die Kegel stets nach einer Seite. Die Kegel haben auf einer Seite ihre Nummer eingeprägt und sind so geformt, dass beim Umlegen diese Seite nach oben zu liegen kommt. Die Kegel werden auf eine Schamottplatte aufgeschliffen. Die Massen, aus denen sie zusammengesetzt sind, werden durch Gummizusatz mit einander verkittet. Man kann deshalb durch Anfeuchten beim Aufreiben auf die Schamottplatte eine Anklebung hervorrufen, die vor dem Umfallen beim Einsetzen und Herausnehmen schützt.

---

[1]) Vergl. Seger, Normalkegel für die Bestimmung der Temperatur in den Oefen der keramischen Industrie, ferner: die Bestimmung der Feuerfestigkeit der Thone und Instruction für Messung der Temperatur in den Oefen der keramischen Industrie mittelst Probekegel.

Man nimmt als übereinstimmendes Merkmal der Schmelzung den Zeitpunkt an, zu welchem die sich umneigende Spitze des Kegels die Unterlagsschamottplatte berührt.

b) Analyse der Thone.

Man pflegt in den Thonen für den praktischen Gebrauch lediglich Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd (auch wohl Titansäure, die, wenn sie vorhanden, bei der Analyse berücksichtigt werden muss), Kalk und Magnesia und die Alkalien zu bestimmen, zu letzteren indessen in allen Fällen eine besondere Probe zu nehmen.

Kieselsäure.

2 g des fein zerriebenen (wenn nöthig, von mechanischen Einmengungen abgeschlämmten) Thones werden mit der sechsfachen Menge Natrium-Kaliumcarbonat gemischt, mit einer flachen Schicht des letzteren bedeckt und im Platintiegel allmählich bis zum Schmelzen unter Vermeidung des Spritzens erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in destillirtem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Salzsäure in geringem Ueberschusse versetzt, zum Kochen erhitzt, eingedampft und der Rückstand auf dem Sandbade scharf getrocknet, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Nach dem Erkalten wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, mit Wasser verdünnt, wieder erwärmt und filtrirt (Filtrat *a*). Die Kieselsäure wird ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Sollte Titansäure zugegen sein, so wird die abgeschiedene Kieselsäure im Platintiegel mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure verdampft. Der zurückbleibende Rückstand wird mit Kaliumsulfat geschmolzen, in Wasser gelöst und filtrirt. Das Filtrat (*b*) nimmt man dann zum ersten Filtrate (*a*).

Thonerde und Eisenoxyd.

Das Filtrat (*a*) von der Kieselsäure wird unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure eingedampft, bis der grösste Theil der freien Säure entfernt ist, mit Wasser verdünnt, mit Bariumcarbonat im Ueberschuss versetzt und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann filtrirt man (Filtrat *c*), wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in Salzsäure, fällt das Barium durch Schwefelsäure und theilt das Filtrat (sammt Waschwässern) genau in 2 Thle. dem Volumen nach.

Zu der einen Hälfte fügt man, nachdem sie ins Kochen versetzt ist, Ammoniak, filtrirt, wäscht aus und glüht. Das Gewicht ist Eisenoxyd und Thonerde.

Zu der zweiten Hälfte setzt man Kaliumtartrat, Ammoniak und Schwefelammonium. Es wird das Eisen gefällt und als Einfach-Schwefeleisen oder als Oxyd gewogen, oder man löst den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure und titrirt nach der Reduction mit Zink durch Kaliumpermanganat. Die Differenz ist Thonerde.

Ist Titansäure zugegen, so wird das Filtrat *a* mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt und bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag und schmilzt ihn mit Kaliumbisulfat, löst die Schmelze in kaltem Wasser, fügt das Filtrat *b* hinzu, neutralisirt mit Natriumcarbonat und verdünnt so, dass in 50 ccm höchstens 0,1 g Oxyde vorhanden sind. In der Kälte wird Natriumhyposulfit in geringem Ueberschusse zugefügt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel geglüht. Er besteht aus Thonerde und Titansäure. Man schmilzt ihn mit Kaliumbisulfat, löst die Schmelze durch Verreiben mit kaltem Wasser, verdünnt stark, kocht anhaltend unter stetiger Verdünnung, filtrirt den Niederschlag (Titansäure) ab, und glüht unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat. Das Filtrat wird wie vorher behandelt.

Kalkerde und Magnesia.

Das von Eisenoxyd und Thonerde, oder auch von Titansäure befreite Filtrat (*c*) versetzt man mit Schwefelsäure, filtrirt das Bariumsulfat ab, versetzt das Filtrat mit Ammoniak und Ammonoxalat, filtrirt (Filtrat *d*), trocknet und wägt als Calciumoxyd (siehe S. 809).

Aus dem Filtrate (*d*) wird nach Zufügung von Chlorammonium und Natriumphosphat, Uebersättigung mit Ammoniak und Stehenlassen in der Kälte das Magnesiumsalz gefällt und abfiltrirt, der Niederschlag mit Ammoniakwasser ausgewaschen und nach starkem Glühen als Magnesiumpyrophospat gewogen (siehe S. 808).

Alkalien.

Man nimmt eine besondere Probe von 2 g der sehr fein geriebenen Substanz, behandelt sie unter Zusatz von etwas Schwefelsäure mit starker wässeriger Fluorwasserstoffsäure, dampft vollkommen ein, erhitzt den Rückstand bis zum Beginn der Verflüchtung von Schwefelsäuredämpfen und löst die Sulfate in Salzsäure und Wasser. Die Lösung behandelt man, wie bei der Bestimmung der Alkalien in Eisenerzen (s. S. 803 u. f.).

III. Schlacken.

Die Schlacken vom Eisenhüttenbetriebe sind bald eisenfrei, bald etwas eisenhaltig, bald eisenreich; sie schliessen oft Metallkörner, Kohlenstückchen, Thon und andere fremde Bestandtheile ein; bald sind sie löslich in Säuren, bald nicht.

Zuweilen kommt es nur darauf an, ihren Eisengehalt zu kennen, bald ist nur der Gehalt an Phosphorsäure von Werth, in manchen Fällen genügt die Kenntniss der in den Schlacken enthaltenen Kieselsäure, in anderen Fällen ist die Bestimmung aller Bestandtheile nothwendig, um ein Urtheil über den Silicirungsgrad zu erhalten.

In Hochofenschlacken muss auf Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Magnesia und Alkalien stets, der Regel nach auf Mangan und Eisen, sowie auf Schwefel, selten braucht auf Titansäure, Phosphorsäure, Baryt, Zink und Blei geprüft zu werden.

In Frischschlacken muss stets auf Kieselsäure und Eisen (in Form von Oxydul und Oxyd), oft auf Phosphorsäure, Kalk und Magnesia, Schwefel, selten auf Thonerde, Chrom, Titan, Vanadin u. s. w. geprüft werden.

Im allgemeinen gelten die Regeln, die für Untersuchung der Eisenerze aufgestellt sind, wenn die Schlacke in Säuren löslich ist, die Regeln, die für Untersuchung von Thon aufgestellt sind, wenn die Schlacke unlöslich ist.

Sehr empfehlenswerth ist der Aufschluss der sehr fein gepulverten Schlacke mit Schwefelsäure-Fluorwasserstoffsäure, gleichgültig, ob sie löslich oder unlöslich ist.

Bevor man zur Analyse schreitet, ist die Schlacke von allen nicht zu ihrer Masse gehörigen Substanzen zu befreien.

Eisenkörner zieht man aus unmagnetischen Schlacken, nachdem sie gepulvert sind, mit dem Magnete aus, aus magnetischen Schlacken scheidet man sie durch Schlämmen ab.

Durch Schlämmen müssen auch Kohlenstückchen, Theile von Ofenfutter u. s. w. ausgeschieden werden. Eingemengte Kalkstückchen in geflossenen Silicaten können durch vorsichtiges Löschen und darauf folgendes Schlämmen leicht entfernt werden.

1. Lösliche Schlacken.

1 g der fein gepulverten Schlacke versetzt man in einer Platinschale mit 20 ccm Wasser und rührt um, bis das Pulver gut vertheilt ist, fügt unter beständigem Umrühren 30 ccm Chlorwasserstoffsäure zu und erhitzt sorgfältig bis zur klaren Lösung, welche nach weiterer Erhitzung zu einer Gallerte erstarrt. Dann verdampft man zur Trockne, setzt einige Cubikcentimeter verdünnte Chlorwasserstoffsäure und etwas Bromwasser zu, verdampft wieder zur Trockne und macht die Kieselsäure unlöslich, fügt 15 ccm Chlorwasserstoffsäure und 45 ccm Wasser zu, lässt eine Viertelstunde an warmem Platze stehen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und filtrirt durch ein aschenfreies Filter (Filtrat *a*), wäscht mit heissem Wasser, trocknet, glüht und wägt, behandelt den Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure und zwei bis drei Tropfen Schwefelsäure bis zur vollkommenen Lösung, verdampft zur Trockne, glüht, wägt und findet in dem Gewichtsunterschiede Kieselsäure. Ein etwaiger Rückstand (*f*) ist Thonerde und Eisenoxyd und wird aufgehoben.

Das Filtrat (*a*) verdünnt man auf 500 ccm, kocht, setzt einen kleinen Ueberschuss an Ammoniak hinzu, kocht einige Minuten weiter, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Das neue Filtrat (*b*) hebt man auf. Den Niederschlag auf dem Filter behandelt man mit 30 ccm verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 : 2), wäscht aus, trocknet und bewahrt Filter und Rückstand (*d*) auf. Die Lösung erhitzt man zum Sieden, schlägt nochmals mit Ammoniak nieder, filtrirt (Filtrat *g*), wäscht aus, trocknet und glüht den Rückstand mit *d* zusammen. Das Gewicht desselben ist die Summe von Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure und Titansäure. Man fügt ihm den Rückstand *f* zu und trennt die einzelnen Bestandtheile wie bei Erzen.

Die Filtrate *b* und *g* dampft man auf 300 ccm ein, setzt einige Tropfen Ammoniak und dann Schwefelammonium zu, um das Mangan zu fällen, welches, wie bei Eisenerzen (S. 795) erörtert worden ist, bestimmt wird[1]).

Im Filtrate davon bestimmt man Kalkerde und Magnesia, wie S. 799 angegeben ist.

2. Unlösliche Schlacken.

Schlacken, die entweder gar nicht, oder nicht vollständig in Salzsäure löslich sind, schmilzt man mit dem vier- bis fünffachen Gewicht von Kaliumnatriumcarbonat und etwas Natriumnitrat, wie dies für Thone S. 813 angegeben ist, oder schliesst sie mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure auf. Nach Abscheidung und Abfiltrirung der Kieselsäure verfährt man mit dem Filtrate wie mit dem von löslichen Schlacken.

---

[1]) Vergl. auch Methode von Norris (Stahl und Eisen 1891, S. 926).

3. Schwefelbestimmung.

Die Schwefelbestimmung wird besonders ausgeführt. Man schmilzt zur Bestimmung des Gesammtschwefelgehalts 1 g Schlackenpulver mit Natriumcarbonat und etwas Kaliumnitrat und verfährt dann, wie S. 792 bei Erzen angegeben ist.

Zur Bestimmung des Schwefels in Sulfiden (besonders Schwefelcalcium) wird die gepulverte Schlacke (1 bis 5 g) in einem durch Kohlensäure luftleer gemachten Kolben mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und der Schwefel durch Bromlösung oxydirt (vergl. S. 696 und 697).

4. Phosphorbestimmung.

Phosphor bestimmt man in phosphorarmen Schlacken wie in Erzen (S. 705), bei phosphorreichen, z. B. Thomasschlacken, verfährt man wie folgt:

1 g Schlackenpulver wird mit 15 ccm Chlorwasserstoffsäure und etwas Salpetersäure zersetzt. Man dampft zur Trockne ein, löst wieder in 10 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser, verdünnt, filtrirt und wägt die Kieselsäure.

Das Filtrat verdünnt man auf 500 ccm, fügt eine Lösung von Eisenchlorid und einen geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, fügt noch mehr Eisenchlorid und wieder einen geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, setzt Essigsäure bis zur anfangenden sauren Reaction hinzu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, wäscht etwas mit kochendem Wasser aus und bewahrt das Filtrat (*a*) auf.

Den Rückstand löst man auf dem Filter in Chlorwasserstoffsäure; wäscht das Filter gut mit kaltem Wasser aus, verdünnt das Filtrat auf etwa 400 ccm, fügt einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak, dann Essigsäure hinzu, kocht und filtrirt (Filtrat *b*). Beide Filtrate (*a* und *b*) werden zusammen verdampft und dann kann aus dieser Lösung Mangan, Kalk und Magnesia nach den früher angegebenen Verfahren bestimmt werden.

Den Rückstand auf dem Filter löst man in Chlorwasserstoffsäure und wäscht mit Wasser aus. Zur Lösung setzt man 10 g Citronensäure und einen Ueberschuss an Ammoniak. Der Lösung, welche etwa 300 ccm einnehmen und kalt sein soll, setzt man 50 ccm Magnesiamischung hinzu, ferner nach dem Umrühren $^1/_3$ des Volumens an Ammoniak, kühlt ab, filtrirt, wäscht mit Ammoniakwasser aus, trocknet, glüht und wägt (vergl. S. 707) als Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$).

Thonerde kann im Filtrate hiervon bestimmt werden.

Handelt es sich nur um die Bestimmung der Phosphorsäure, so zerlegt man 1 g der sehr fein gepulverten Schlacke mit Salpetersäure, macht die Kieselsäure unlöslich, nimmt wieder mit Salpetersäure und Wasser

auf, filtrirt und fällt aus dem zehnten Theil des Filtrates nach Einengung der Flüssigkeit die Phosphorsäure mit einem Ueberschuss von Molybdänsäurelösung unter Zusatz von Ammoniumacetat (S. 708)

Stehen geräumige Schleudergläschen zur Verfügung, deren eingetheiltes Rohr die Menge des gefallenen Molybdänsalzes fassen kann, so lässt sich die Schleudermethode sehr wohl benutzen (vergl. S. 712).

5. Eisenbestimmung.

Die Gesammteisenbestimmung geschieht wie bei Erzen; jedoch ist es oft erwünscht, Oxydul und Oxyd getrennt zu bestimmen. Man darf zwar annehmen, dass in dem in Säuren unlöslichen Rückstande der Regel nach alles Eisen als Oxydul enthalten ist, und kann daher ohne Rücksicht auf den Eisengehalt des Rückstandes unter Luftabschluss (mit Gummirohrventil, oder in einer Kohlensäureatmosphäre, S. 762 u. 763), lösen, das Oxydul durch Titration mit Kaliumchromat (S. 771) bestimmen und die Differenz gegen den Gesammteisengehalt als Eisenoxyd annehmen, aber genauer ist folgende Methode:

Zur Bestimmung des gesammten als Oxydul vorhandenen Eisens löst man 1 g der sehr fein geriebenen Schlacke in einer Platinschale mit 5 g Fluorkalium und 50 ccm 50procentiger Schwefelsäure durch Erwärmen auf, lässt die Schale durch Schwimmen auf Wasser erkalten, verdünnt den Inhalt mit 200 ccm Wasser und titrit sofort mit Kaliumpermanganat. Die Gewichtsdifferenz gegen das Gesammteisen ist dann als Oxyd vorhanden.

6. Berechnung des Silicirungsgrades der Schlacken.

Unter dem Silicirungsgrade der Schlacken versteht man das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der damit verbundenen Basen.

Bei Schlacken, welche keine Schwefelmetalle und kein Eisenoxyd enthalten, wird zu diesem Zwecke aus der Analyse der Gehalt des zum Silicium bei Bildung von Kieselsäure gehörigen Sauerstoffs mit der Summe des aus den Basen stammenden Sauerstoffs verglichen.

Man bedient sich zur Berechnung der bekannten Sauerstoffmultiplicationstabellen [1]).

Sind Schwefelmetalle vorhanden, so muss nach den S. 792 angegebenen Methoden zuerst bestimmt werden, wie weit oder ob aller Schwefel in diesen Verbindungen enthalten ist, und welcher Theil bereits als Sulfat (Bariumsulfat u. s. w.) vorhanden war.

Den ersten Theil des Schwefels denkt man sich mit Calcium oder Calcium und Mangan zu einfachen Sulfiden verbunden. Der Rest des

[1]) Vergl. 2. Ergänzungsband, S. 23.

Calciums und Mangans ist dann als Kalkerde und Manganoxydul mit der Kieselsäure verbunden, und nur dessen Sauerstoff tritt dem Basensauerstoff hinzu.

Alles in dem löslichen Theile gefundene Eisenoxyd denkt man mit Eisenoxydul zu magnetischem Eisenoxydoxydul ($Fe_3O_4 = FeFeO_4$) verbunden. Der Sauerstoffgehalt dieses Theiles kommt ebenfalls nicht als Basensauerstoff in Anrechnung.

Thonerde kann zuweilen die Rolle einer Säure übernehmen, hierfür giebt es keine analytischen, sondern nur hypothetische Anhaltspunkte, welche erst später im technischen Theile erläutert werden können. Man hat in solchen Fällen den Sauerstoff der Thonerde entweder den Basen oder theils diesen, theils der Kieselsäure zuzurechnen.

Jedenfalls thut man gut, bei Vorhandensein von Thonerde, diese mit einem besonderen Theile der Kieselsäure gruppirt zu denken.

Nennt man die Elemente der ein- und zweiwerthigen Basen, der Alkalien, Eisen-, Manganoxyde, des Kalks, der Magnesia R, ihre Oxyde RO, das Element der Thonerde dagegen Ɍ, sein Oxyd $\text{Ɍ}O_3$, so ergiebt sich z. B. aus der Analyse:

	Procent-Menge	Sauerstoff
Kieselsäure	47,08	24,92
Thonerde	12,91	6,01
Kalkerde	27,92	
Magnesia	4,77	
Eisenoxydul	1,00	11,24
Manganoxydul	2,20	
Kali	0,87	
Schwefelcalcium	1,23	

nach Abzug des Schwefelcalciums, 11,24 Sauerstoff der RO-Basen, verbunden mit 11,24 Sauerstoff der Kieselsäure und 24,92 — 11,24 = 13,68 Sauerstoff mit 6,01 Sauerstoff der $\text{Ɍ}O_3$, d. h. die Schlackenbildungsformel ist annähernd:

$$2\,AlO_3, 3\,SiO_2 + 3\,(4\,RO, 3\,SiO_2)$$

oder

$$\left.\begin{matrix}Al\\R_6\\Si_6\end{matrix}\right\}O_{21}.$$

IV. Feste Brennstoffe.

Die Untersuchung der Brennstoffe in Eisenhüttenlaboratorien beschäftigt sich nicht mit der Elementaranalyse, denn diese hat für den Hüttenmann selten technisches Interesse. Bestimmt werden vielmehr nur:

1. Die beim Erhitzen unter Luftabschluss flüchtigen Bestandtheile, und zwar:
   a) deren Gehalt an brennbaren Gasen und
   b) deren Gehalt an Wasserdampf;
2. die ausbringbare Koksmenge;
3. die Aschenmenge und deren Zusammensetzung;
4. die Schwefelmenge und die Phosphormenge;
5. die Menge des aus den Gasen condensirbaren Ammoniaks oder Essigs, des Theers und des Benzols;
6. der Brennwerth des Brennstoffs.

1. Die beim Erhitzen unter Luftabschluss flüchtigen Bestandtheile.

Die beim Erhitzen unter Luftabschluss erzielte Menge von flüchtigen Bestandtheilen aus den Brennstoffen ist verschieden, je nach der Schnelligkeit, mit welcher die Austreibung stattfindet. Bei langsamer Erhitzung entweicht zuerst Wasser, bei schneller Erhitzung zersetzt dies gleichzeitig einen Theil der Kohle und es entstehen kohlenstoffhaltige Zersetzungsproducte.

Man muss daher stets gleichartig verfahren, um vergleichbare Ergebnisse bei verschiedenen Brennstoffarten zu erhalten.

Die Probe muss gröblich gepulvert sein. Von derselben werden 2 g in einen gewogenen Platintiegel gebracht, bedeckt und drei und eine halbe Minute allmählich, dann ebenso lange zur höchsten Weissglut, die auf einer Glasbläserlampe zu erhalten ist, erhitzt. Der Verlust zwischen dem Gewichte der frischen und der abgekühlten Probe giebt die Gewichtsmenge der flüchtigen Bestandtheile.

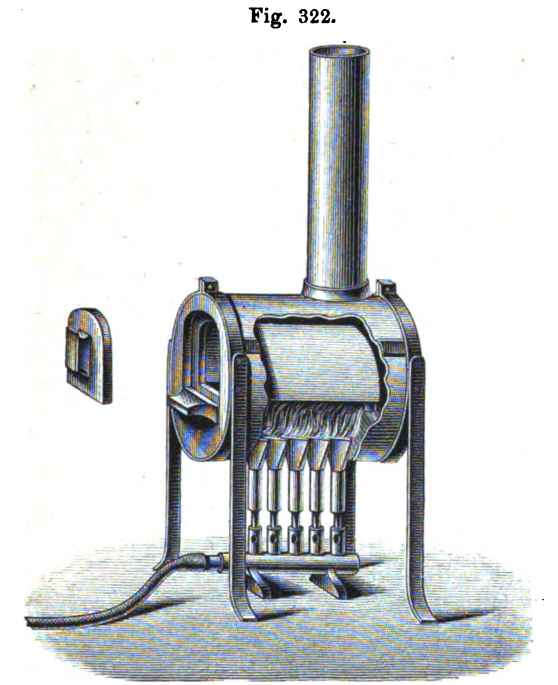
Steht ein Muffelofen zu Gebote, so kann diese Bestimmung auch zweckmässig mit Anwendung von 5 g Substanz in einem lose bedeckten Thontiegel (Bleischerben oder Bleitute) ausgeführt werden.

Eine mit Gas geheizte Muffel ist in Fig. 322 [1]) abgebildet.

Die Muffel ist 150 mm lang, 100 mm breit, 65 mm hoch und besitzt eine etwa 500 mm hohe Esse.

Eine zweite ebenso grosse Probe der gleichen Kohle wird dann in einem Luftbade genau eine Stunde lang bei 105 bis 110° C. erhitzt, ab-

Fig. 322.



Muffelofen.

gekühlt und gewogen. Der Gewichtsverlust ist hygroskopisches Wasser. Die Differenz der Gewichte der gefundenen flüchtigen Substanzen und des Wassers giebt die Menge des Bitumens.

Genauer wird die Probe, wenn die Kohle bei 100 bis 105° C. getrocknet und nach dem Erkalten im Trockner gewogen wird. Man benutzt zu diesem Zwecke zwei gut auf einander geschliffene Uhrgläser, welche durch eine stark federnde Klammer auf einander gepresst werden. Beim Trocknen nimmt man die Klammer ab, legt das obere Uhrglas unter das untere, schliesst nach Vollendung des Trocknens, lässt das Ganze zusammen erkalten und wägt es.

---

[1]) Kerl, Probirkunst, S. 574.

2. Das Ausbringen an Holzkohle oder Koks.

Der Rückstand nach Verflüchtigung der vergasbaren Bestandtheile (des Wassers und des Bitumens) ist im wesentlichen Kohlenstoff einschliesslich der Aschenbestandtheile, d. h. die ausbringbare Kohlen- oder Koksmenge. Indessen ist das in der Praxis ausbringbare Holzkohlen- oder Koksquantum gewöhnlich kleiner, weil ein Theil des Kohlenstoffs infolge allmählicher Erhitzung in Gegenwart von mehr oder weniger Luft zur Verbrennung gelangt.

Trotzdem ist bei der Probe, um das Ende der Verkohlung genau zu erkennen, eine schnelle Erhitzung erforderlich. Man nimmt 2 g Holz in Späne zerschnitten, Torf in Fasern zerpflückt oder 1 g Braunkohle und Steinkohle in Pulverform in einen nicht zu kleinen, mindestens 3 cm hohen, vorher gewogenen Platintiegel und erhitzt bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenschen Brenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, lässt erkalten und wägt schnell. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Brennmündung der Lampe entfernt stehen [1]).

Die Erhitzung wird in dem Augenblicke unterbrochen, wo die Flamme an der Fuge zwischen Deckel und Tiegelrand aufhört.

Die Beschaffenheit des kohligen Rückstandes (die Farbe und Backfähigkeit) dient hierbei zum Anhalten über die Beschaffenheit des Brennstoffes, je nachdem der Rückstand pulverförmig, schwach zusammenhängend oder glatt und geflossen, oder ob er schwarz, grau, metallisch glänzend oder pfauenschweifartig angelaufen erscheint, erkennt man verschiedene Arten der Holzkohle oder der Koks.

Für Koks ist ausserdem der Grad der Aufblähung noch besonders kennzeichnend. Die Sandkohlen zeigen die geringste, die Back- oder Fettkohlen die stärkste Aufblähung des Rückstandes [2]).

Eintheilung der Steinkohle.

Gleichzeitig nach Bitumengehalt und Beschaffenheit des Rückstandes theilt man die Steinkohle, den wichtigsten Brennstoff des Eisenhüttenmannes, wie folgt ein:

Gasarme Sandkohle (Anthracit) mit 5 bis 10 Proc. Bitumen, schwarzer lockerer Rückstand in eckigen Stückchen;

„ Sinterkohle mit 10 bis 15 Proc. Bitumen, schwarzer, am Rande fest gesinterter Rückstand;

„ Backkohle (Kokskohle) mit 15 bis 33 Proc. Bitumen, grauer, knospiger, zusammenhängender Rückstand.

---

[1]) Muck, Steinkohlenchemie, S. 9. — [2]) Vergl. Muck, ebend. S. 31.

Gasreiche Backkohle (Gas- und Flammenkohle) mit 33 bis 40 Proc. Bitumen, metallglänzender, geflossen erscheinender Rückstand;
„ Sinterkohle mit 40 bis 44 Proc. Bitumen, schwarzer, durchaus fest gesinterter Rückstand;
„ Sandkohle mit 44 bis 50 Proc. Bitumen, schwarzer, pulverförmiger Rückstand.

3. Aschenmenge und Zusammensetzung der Asche.

Die nach der Austreibung aller flüchtigen Bestandtheile und der Verbrennung alles Kohlenstoffes übrig bleibenden Bestandtheile eines Brennstoffes heissen Asche.

Die Asche zeigt keineswegs die ursprüngliche Zusammensetzung der sie bildenden unorganischen Bestandtheile. Calcium und Alkalimetalle, die vorher an organische Säuren gebunden waren, bleiben zum grössten Theil als Carbonate zurück, Schwefel wird entweder ausgetrieben oder er bildet Sulfate, die in der Glühhitze nicht zerlegbar sind, z. B. Calciumsulfat.

Man bestimmt die Asche durch langsames Verbrennen in einem zugfreien Raume, am besten in einer Muffel, wie sie S. 821 abgebildet ist.

Man setzt 10 g des fein gepulverten Materials in eine flache Platinschale, einen glatten Röstscherben aus Thon oder ein viereckiges Veraschungsschälchen aus Porzellan von 45 bis 50 mm Länge, 35 bis 40 mm Breite und 9 bis 10 mm Höhe, und glüht bis zum Verschwinden aller schwarzen Theile, nimmt nach etwa halbstündigem Glühen die Probe aus der Muffel, rührt nach Befeuchtung mit etwas Alkohol um und setzt nochmals ein, falls sich schwarze, kohlige Theilchen zeigen.

Schwer verbrennliche Substanzen, wie Koks und Anthracit brauchen zur vollständigen Veraschung $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

Uebrigens kann man auch den Verbrennungsapparat, welcher S. 609 abgebildet ist, benutzen, dann die Kohlensäure auffangen und so Gesammtkohlenstoff einerseits und Asche andererseits in derselben Probe bestimmen. Ist Calciumcarbonat zugegen gewesen, so wird ein zu hoher Gehalt an Kohlenstoff gefunden.

Stets ist darauf zu achten, dass beim Beginn der Veraschung keine Theilchen durch Aufblähen, am Schlusse nichts von der Asche durch Zug fortgeführt werde. Die beiden Schlusswägungen müssen so genau übereinstimmen, dass die bestimmten Aschenmengen nicht über 0,1 bis 0,2 Proc. von einander abweichen.

Analyse der Asche.

Die folgenden Durchschnittsangaben zeigen, auf welche Substanzen in der Asche zu prüfen ist[1]):

---

[1]) Vergl. Kerl, Probirkunst, S. 576.

Holz hinterlässt 0,15 bis 2 Proc., durchschnittlich 1 Proc. Asche, diese enthält 70 Proc. Calciumcarbonat und 20 Proc. Alkalicarbonat (meist Kaliumcarbonat); Holzkohle hinterlässt 3 bis 4 Proc. Asche der gleichen Zusammensetzung, Torf 1 bis 50 Proc. Asche, durchschnittlich 6 bis 12 Proc. Diese enthält etwa 35 Proc. Sand und Thon, 40 Proc. Gyps (Calciumsulfat), bis 30 Proc. Eisenoxyd, bis 3 Proc. Alkalien, Phosphorsäure, Chlor. Braunkohle hinterlässt 1 bis 50 Proc., durchschnittlich 5 bis 15 Proc. Asche. Diese enthält Sand, Thon, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien, Schwefelsäure (Gyps), Schwefel (Schwefelkies), Chlor. Steinkohle hinterlässt 0,5 bis 20 Proc., meist 4 bis 7 Proc. bei guten Kohlen. Die Asche enthält Thon, Quarz, Kalkerde, Magnesia, Alkalien, Eisenoxyd, Manganoxydul, Phosphorsäure, Schwefel (meist aus Schwefelkies oder als Schwefelsäure aus Gyps). Koks enthalten entsprechende Mengen Asche; für den Hochofenbetrieb pflegt man nicht Koks mit mehr als 10 Proc. zu wählen. Der Phosphorgehalt steigt auf 0,05 Proc.

Zur Analyse wendet man die Methode an, welche S. 816 für unlösliche Schlacken angegeben wurde, dagegen bestimmt man der Regel nach Schwefel und Phosphor nicht aus der Asche, sondern aus besonderen Proben des Brennstoffes selbst.

4. Schwefel- und Phosphorbestimmungen.

A. Schwefel.

Verbrennungsmethode (nach Eschka).

1 g des feingepulverten Brennstoffes wird mit 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat gemischt und das Gemisch über dem Bunsenbrenner erhitzt. Hierbei muss der unbedeckte Tiegel geneigt liegen und die Flamme den Boden desselben bespülen; die Hitze muss dunkle Rothglut sein, welche sich nicht weiter als $^1/_3$ vom Boden aus an den Wandungen verbreitet. Die Mischung wird dabei öfters mit einem Platindraht umgerührt, bis alle Kohlentheilchen verschwinden und die Asche weiss, roth, braun oder gelb geworden ist. Man gebraucht meist dazu eine Stunde. Dann lässt man den Tiegel erkalten, fügt 1 g Ammoniumnitrat zu, rührt um, bedeckt den Tiegel und erhitzt bis zu heller Rothglut, lässt abermals erkalten, zieht mit kochendem Wasser aus, filtrirt, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt mit Chlorbarium, wie vorher.

Am zweckmässigsten wird die Probe in folgender Weise ausgeführt [1]):

1 g Kohle wird mit 1,5 g eines Gemisches aus 2 Gew.-Thln. Magnesia und 1 g wasserfreien Natriumcarbonats (dessen Schwefelgehalt bekannt ist) in einem Platintiegel von 30 ccm Inhalt über dem Bunsenbrenner

[1]) Rothe, Mittheilungen 1891, S. 107.

oder (was bei zahlreichen Proben vorzuziehen ist) im Porzellantiegel in der Muffel allmählich bis zur Rothglut des unteren Tiegeltheiles erhitzt, im ersten Falle gehören hierzu 60, im zweiten Falle nur 20 bis 30 Minuten, wenn inzwischen mit dem Platinspatel umgerührt wird.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels in ein Becherglas entleert und mit einigen Cubikcentimetern Bromwasser befeuchtet, der Rest im Tiegel anfangs mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure nachgespült.

Nach vollständiger Zersetzung wird die entstandene Lösung durch Auskochen von überschüssigem Brom befreit und von einem unlöslichen Rückstande abfiltrirt. In der klaren Lösung wird der zu Schwefelsäure oxydirte Schwefel als Bariumsulfat gefällt (vergl. S. 698).

Verpuffungsmethode.

1 g des fein gepulverten Brennstoffes mischt man mit 10 g Natriumcarbonat und 6 g Kaliumtitrat im Achatmörser, bringt die Mischung in einen geräumigen Platintiegel und mit diesem über einen Bunsenbrenner, erhitzt sehr langsam und verhütet jedes Ueberschäumen. Ist die Schmelze ruhig, so kühlt man ab und zieht mit heissem Wasser aus, filtrirt, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und dampft zur Trockne ein, löst wieder in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure, filtrirt, verdünnt das Filtrat auf etwa 500 ccm, erhitzt zum Sieden und fügt 10 bis 20 ccm Chlorbariumlösung zu. Vom Niederschlage des Bariumsulfats giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter ab, erhitzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumacetat, bringt ihn auf das Filter, wäscht gut mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt als Bariumsulfat. Dessen Gewicht multiplicirt mit 0,1376, giebt den Schwefel.

Nach Blair[1]) kann man die Operation erheblich abkürzen, wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak zu dem angesäuerten Filtrate der wässerigen Lösung der Schmelze fügt, die Lösung kocht und dabei einen starken Strom von Kohlensäuregas durchleitet. Der dadurch erzeugte Niederschlag von Kieselsäure, Thonerde u. s. w. wird abfiltrirt, das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und Bariumsulfat durch Chlorbarium gefällt.

In jeder Form ist diese Methode zeitraubend und ungenau und steht der Methode von Eschka nach.

B. Phosphor.

Man verbrennt 10 g Brennstoff in einem Tiegel oder Schiffchen von Platin in einem Sauerstoffstrome. Die Asche wird mit Chlorwasserstoff-

[1]) Seite 276.

säure erhitzt, wobei sich alles Calciumphosphat löst; man filtrirt und wäscht gut mit Wasser aus (Filtrat *a*). Den Rückstand trocknet, glüht und schmilzt man mit Kaliumnatriumcarbonat, behandelt mit Wasser, filtrirt, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an und dampft zur Trockne ein, löst wieder in Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure, bringt zu dem Filtrate das Filtrat *a*, setzt etwas Eisenchloridlösung und einen geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, säuert mit Essigsäure an, erhitzt zum Sieden, kocht einige Minuten, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus, löst den Rückstand (*b*) in Chlorwasserstoffsäure, dampft fast zur Trockne ein, fügt Essigsäure, Magnesiamischung und Ammoniak hinzu und fällt nach Anleitung von S. 707 (Phosphor im Eisen), filtrirt, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$), oder man löst den Rückstand *b* in Chlorwasserstoff- oder besser Salpetersäure, verdampft und schlägt durch Molybdatlösung die Phosphorsäure nach Anleitung von S. 710 nieder.

Statt der Chlorwasserstoffsäure kann man kürzer überall verdünnte Salpetersäure anwenden. Dann concentrirt man das Filtrat *a* stark und fällt durch Zusatz von Molybdänsäurelösung und reichlich Ammoniumnitrat die Phosphorsäure aus (wie S. 708 u. f. angegeben ist).

5. Ausbeute an Ammoniak und Theer aus den Gasen der Steinkohlen[1]).

A. Ammoniak.

Die Probe gründet sich auf folgende Erfahrungen:

1. Der Stickstoffgehalt der Steinkohlen schwankt zwischen etwas unter 1 Proc. bis etwas über 2 Proc.
2. Beim Verkoken bleiben etwa drei Viertel des Stickstoffes in den Koks zurück, welche durch noch so starke Erhitzung nicht ohne Verbrennung austreibbar sind.
3. Etwa 0,1 bis 0,4 Proc. Stickstoff entweichen bei der Destillation unverändert.
4. Der verbleibende Rest ist der Ammoniak bildende Stickstoff.

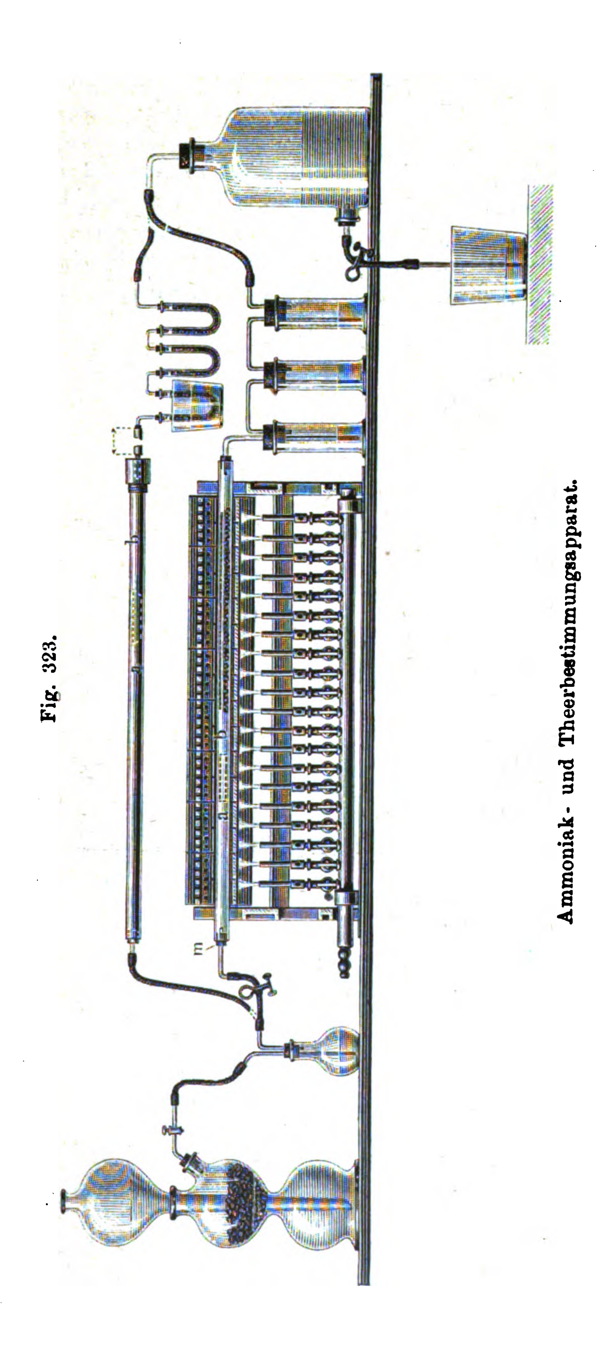
Der Apparat, welcher zu derartigen Bestimmungen benutzt zu werden pflegt, ist in Fig. 323 abgebildet[2]).

Ein etwa 84 cm langes, 23 mm weites Porzellanrohr wird bis zur Hälfte mit erbsengrossen, stark ausgeglühten Koksstückchen gefüllt und an der anderen Hälfte (*ab*) zum starken Rothglühen erhitzt. Hierhin werden 10 bis 15 g der gepulverten, in eine Rolle von Seidenpapier gewickelten Kohle schnell eingeschoben, während nach Anbringung des

---

[1]) Post I, S. 39. (Probe von Schmitz, Stahl und Eisen 1876, 6, 396.) — [2]) Vgl. Stahl und Eisen 1886, S. 397.

Fig. 323.

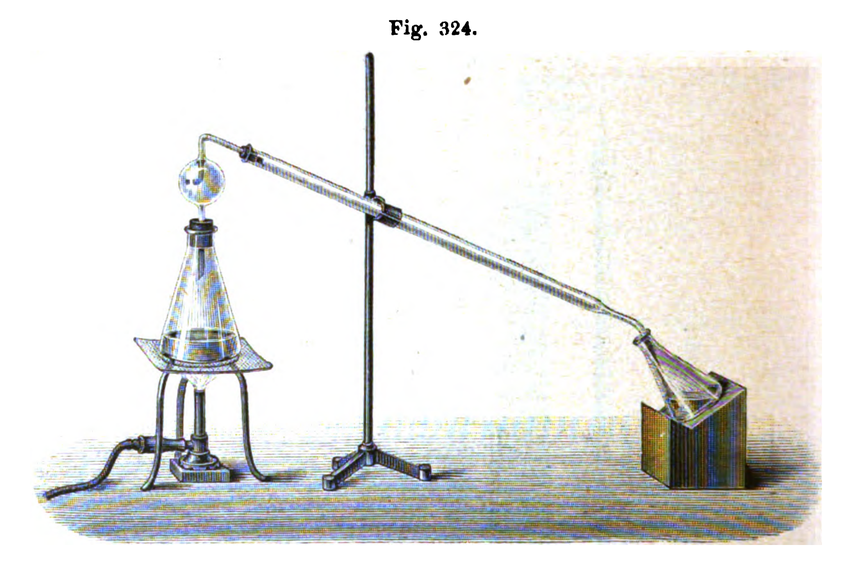


Ammoniak- und Theerbestimmungsapparat.

Absorptionsapparates ein kräftiger Luftstrom so lange durchgesaugt wird, bis der Verschluss des Rohres erfolgt ist. Dann erhitzt man $1^1/_2$ Stunden ohne, zuletzt unter Durchtreibung eines langsamen Kohlensäurestromes.

Zur Absorption dient Schwefelsäure von der Concentration 1 : 2, welche sich in drei Absorptionsgefässen befindet, deren ersteres am besten aus einer rundbodigen Kochflasche (abweichend von der Zeichnung) besteht und 20 ccm verdünnte Säure enthält, während die zwei angeschlossenen weiteren Cylinder je ebenso viel einschliessen. Der Inhalt der Gefässe kommt nach vollendeter Destillation in eine Kochflasche, der man dann 0,5 g Quecksilberoxyd zusetzt. Hierauf verdampft man

Fig. 324.



Ammoniakdestillationsapparat.

bis auf ein geringes Volumen, d. h. bis zur weingelben Färbung der Flüssigkeit und bis zu längerem Entweichen von Schwefelsäuredämpfen (etwa zwei Stunden). Die Flüssigkeit wird zuerst mit Wasser verdünnt und kommt dann in einen Kolben von $^3/_4$ Liter Inhalt; man setzt 120 bis 140 ccm Natronlauge von 30 bis 32° B. und 35 ccm gelbe Schwefelnatriumlösung, welche 40 g Schwefelnatrium (Na_2S) im Liter enthält, sowie, zur Verhütung des Stossens einige Gramm Zinkgranalien hinzu und destillirt das Ammoniak ab (Kjeldahls Methode). Hierzu dient der in Fig. 324 abgebildete Apparat mit dem zum Tropfenauffangen bestimmten Aufsatzstücke über der Kochflasche.

Das Destillat wird in $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure (bei Kohle 30, bei Koks 20 ccm) aufgefangen. Die Bestimmung der überschüssigen Schwefelsäure erfolgt durch Rücktitrirung mittelst $^1/_{20}$-Normalbarytwasser mit Rosolsäure als Indicator.

Man kann auch das Ammoniak in Salzsäure auffangen und entweder als Platinsalmiak bestimmen oder nach der Methode von Knoop in Stickstoff überführen und diesen messen.

B. Theer.

Im kleinen wird stets mehr (zwei- bis dreimal so viel) Theer gefunden, als die Ausbeute im grossen ergiebt.

Man destillirt aus einem Eisenrohre von 72 cm Länge und 30 mm lichter Weite. Die Probe (10 g) wird in das vorher glühend gemachte Rohr eingeschoben und unter Durchführung eines Kohlensäurestromes destillirt. Die Destillationsproducte fängt man in ausreichend langen, stark gekühlten, röhrenförmigen Vorlagen auf. In denselben sammelt sich Theer, Wasser und Ammoniak. Durch Erhitzung auf 110^0 treibt man die beiden letzten Substanzen aus und erhält den Theer allein zurück. Waren die Vorlagen gewogen, so giebt die Gewichtsdifferenz bei abermaliger Wägung sogleich den Theer.

Genauere Probe [1]). Eine genauere Probe ist folgende:

Das Destillationsrohr, ein eisernes Rohr (Flintenlauf oder Gasleitungsrohr), ist am vorderen Ende durch eine aufzuschraubende Kapsel verschliessbar, welche ein kurzes eingelöthetes (4 bis 5 cm langes) Messingrohr trägt, welches seinerseits wieder mit einem etwas weiteren, 12 bis 15 cm langen, mit Asbest gefüllten Messingrohr verschraubt ist. Dies ist durch einen Kork verschliessbar, dessen Bohrung ein Schenkelrohr trägt und mit einem U-förmigen, mit Watte gefüllten Glasröhre verbunden ist. Hieran schliessen sich noch zwei gleiche, etwas weitere Rohre an. Das erste U-Rohr wird durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt (siehe Fig. 323, S. 827). Das mit Asbest gefüllte Messingrohr und die mit Watte gefüllten Glasröhren sind bei 100^0 getrocknet und gewogen.

Ist das Eisenrohr zu starker Rothglut erhitzt, so wird die abgewogene Kohle (10 g) in einem Platin- oder Nickelschiffchen bis zur Stelle *ab* eingeschoben, das Rohr mittelst eines durchbohrten Korkes verschlossen und mit dem Kohlensäureapparat in Verbindung gebracht. Schon vor Einführung der Kohle wird ein am Ende der Absorptionsapparate angebrachter kräftiger Sauger in Thätigkeit gesetzt, um gleichzeitig mit dem Kohlensäureentwickelungsapparate während der ganzen Dauer der Destillation in Thätigkeit zu bleiben. Die Destillation ist in längstens einer Viertelstunde vollendet, worauf Messingrohr und gläserne U-Röhre bei 100^0 bis zu beständigem Gewichte getrocknet werden. Die Gewichtszunahme ergiebt die Theerausbeute.

---

[1]) Nach Schmitz, Stahl und Eisen 1886, **6**, 398.

C. Benzol.

Die Benzolausbeute kann durch einfache Proben nur annähernd bestimmt werden. An das mit Thermometer ausgerüstete Porzellanrohr oder einen ebensolchen Glaskolben schliesst man zu diesem Zwecke ein gegabeltes Glasrohr mit Hahnverschluss in jedem Zweige an, erhitzt mit Dampf, destillirt in einem beständigen Kohlensäurestrome durch das erste Rohr bis zu 110° in die freie Luft, dann von 110 bis 170° in ein mit Theer an den Innenwandungen berieseltes weiteres Glasrohr. Das gewonnene Product wird nochmals bei steigender Temperatur bis 140° destillirt und das mit gewogener Theermenge condensirte Benzol aus der Gewichtszunahme bestimmt.

---

6. Brennwerthbestimmungen.

Der Brennwerth verschiedener Brennstoffe lässt sich am besten an den Wasserdampfmengen vergleichen, welche gleiche Gewichts- oder Volumenmengen derselben bei der Verbrennung in gleicher Zeit zu erzeugen vermögen. Zu annähernd brauchbaren Ergebnissen führen indessen nur Ausführungen in grossem Maassstabe [1]).

Berechnungen aus der Elementaranalyse, welche ebenfalls angewendet werden können, geben nicht einwandsfreie Ergebnisse und setzen dabei die zeitraubende Elementaranalyse voraus. Immerhin sind die Ergebnisse der Berechnung für ähnliche Brennstoffarten wohl vergleichbar. Man berechnet, wenn man die Menge des Kohlenstoffes (C), des Wasserstoffes (H), des Sauerstoffes (O), des Wassers (W) und des Schwefels S aus der Elementaranalyse kennt, die Menge der Wärmeeinheiten [2]) nach der Formel:

$$C \,.\, 8080 + \left(H - \frac{O}{8}\right) 34\,000 - (9\,H + W)\,636 + S \,.\, 2220\ ^{3)}\ \text{Wärmeeinheiten},$$

oder man setzt statt 34 000 (genauer 34 462) die Zahl 29 000 (genauer 29 161) ein, wenn man von der Annahme des Wasserdampfes, statt des bei 0° flüssigen Wassers ausgeht.

Für das Laboratorium bleibt noch immer die alte Berthier'sche Methode zu Vergleichen brauchbar. Obwohl sie auf dem falschen

---

[1]) Für solche Zwecke bestehen besondere Heizversuchsanstalten, z. B. in München (Bunte). — [2]) Wärmeeinheit ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 0 auf 1° C. zu erhitzen. — [3]) 2160 bis 2260 nach Landolt und Börnstein, S. 193, bis 2500 nach Anderen.

Welterschen Gesetz beruht, dass sich die Wärmeentwickelung proportional zum Sauerstoffgehalte verhält, ist sie doch wegen ihrer Einfachheit bequem benutzbar.

Man mengt 1 g fein zertheilten Brennstoff mit 40 bis 50 g feiner, durch Seide gesiebter, von Metalltheilen freier Glätte, thut das Gemenge in einen mit Fuss versehenen thönernen Tiegel (Bleitute), bedeckt es mit 20 bis 25 g Glätte, wonach der Tiegel nur zur Hälfte angefüllt sein darf, setzt den Tiegel in eine zur Rothglut erhitzte Muffel und erhitzt schnell ³/₄ Stunden lang, lässt erkalten, zerschlägt den Tiegel, entschlackt den durch Reduction entstandenen Bleikönig und untersucht die übrig gebliebene Schlacke auf Bleikörner, die sie nicht enthalten sollte, weil alles Blei zusammengeflossen sein muss. Die erhaltene Bleimenge wird dem zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoff proportional angenommen. 1 Gew.-Thl. Kohlenstoff reducirt 34 Gew.-Thle. Blei.

An Stelle der Glätte ist Bleioxychlorid vorgeschlagen worden [1]), von dem man das 50- bis 60fache des Brennstoffes nimmt. Dies hat den Vortheil, dass die Probe in 10 Minuten vollendet ist und im Porzellantiegel ausgeführt werden kann. Die Probe ist aber weniger zuverlässig.

Jeder Gewichtstheil reducirtes Blei entspricht 234 Wärmeeinheiten [2]).

---

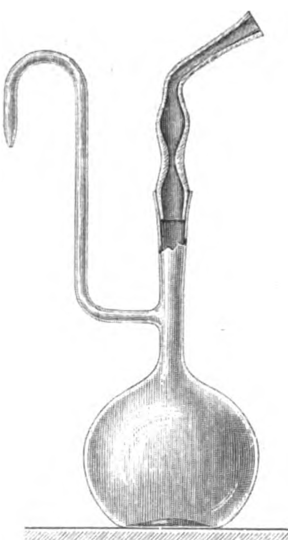
[1]) Vergl. Kerl, Probirkunst, S. 581.

[2]) $\frac{8080}{34}$, wegen des Wasser- und Wasserstoffgehaltes des Brennstoffes pflegt man das Ergebniss durch Subtraction des Werthes $\frac{A\,34}{11,8}$ zu corrigiren, wenn A die Wassermenge des Brennstoffes bezeichnet.

V. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Obwohl für das praktische Eisenhüttenwesen eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes irgend eines Erzes, Zuschlages, Roheisens, einer Schlacke oder eines Brennstoffes selten erforderlich wird und dann die für physikalische Experimente bestimmten Vorrichtungen Anwendung finden müssen, tritt doch häufig die Nothwendigkeit hervor, annähernd genaue Bestimmungen des specif. Gewichtes auszuführen, um das absolute Gewicht aus dem bekannten Volumen oder das Volumen aus dem bekannten absoluten Gewichte nach der Formel:

Fig. 325.



Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

$$P = VS$$

und

$$V = \frac{P}{S},$$

zu bestimmen, wenn P das absolute, S das specifische Gewicht, V das Volumen bedeutet. Das Gewicht P eines Cubikmeters ist $=$ $1000\ S$ kg $= S$ Tonnen, oder das Volumen einer Tonne $= \frac{1}{S}$ Cubikmeter.

Für diese Fälle bedient man sich eines einfachen Apparates, der in Fig. 325 abgebildet ist. Er besteht aus einem Kolben, in dessen Hals ein heberartig gebogenes Rohr eingeschmolzen und in dessen Mündung ein Stopfen mit Erweiterung über einer Capillarröhre eingeschliffen ist.

Man bringt die Substanz, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, am besten in kleinen Stücken, nachdem sie abgewogen ist, in die leere Flasche, bedeckt die Substanz mit destillirtem Wasser und pumpt durch eine Wasserstrahlpumpe alle Luft aus. Dann löst man die Flasche von der Luftpumpe, füllt sie bis zum Zweigrohr mit Wasser von Zimmer-

temperatur und setzt den Stopfen ein. Nun saugt man an dem oberen Theile des Stopfens Wasser in das Zweigrohr, bis dessen Spiegel etwas über der Capillarröhre des Stopfens steht, wo ein Merkstrich eingeritzt ist. Die genaue Einstellung geschieht am besten so, dass man etwas zu viel Wasser einsaugt, und die richtige Menge durch Absaugen an der Spitze des Zweigrohres vermittelst Fliesspapiers herstellt. Dann trocknet man die Flasche, lässt sie die Temperatur des Wagezimmers annehmen und wägt.

War W das Gewicht des Erzes, W^1 das Gewicht von Erz, Wasser und Flasche, W^2 das Gewicht von Wasser und Flasche allein, welches vorher bei gleicher Temperatur ermittelt war, so ist das specifische Gewicht

$$S = \frac{W}{W + W^2 - W^1}.$$

Bei porösen Stoffen wünscht man der Regel nach das specifische Gewicht einschliesslich der lufterfüllten Poren zu haben. In diesem Falle überzieht man das Stück mit einer dünnen Paraffinhaut und bringt es dann in das Pyknometer oder wägt es auf dem Nicholsonschen Aräometer.

Bei ganz groben Bestimmungen des specifischen Gewichts, die indessen das Gute haben, das specifische Gewicht eines ganzen Haufwerkes zuverlässiger anzugeben, als Proben einzelner Stücke, verfährt man so, dass man ein Gefäss von einem Cubikmeter Inhalt erst mit dem und dann ohne das Material wägt.

VI. Gase.

So verschieden auch die Gase aus dem Betriebe der Eisenhütten in Form von Gichtgasen, Abhitzgasen, Generatorgasen, Wassergas u.s.w. sein können, so kommen doch der Regel nach nur procentuale Volumen- oder Gewichtsantheile von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff, seltener auch von Wasserstoff, leichtem und schwerem Kohlenwasserstoff in Betracht, und die Differenz zwischen der Menge aller Gase und der Summe der gefundenen einzelnen Bestandtheile wird als Stickstoff angesehen. Die Wasserdampfmenge und die mechanisch beigemengten festen Körper, wie Flugstaub, Zinkoxyd, bestimmt man in besonderen Mengen und wendet zur Bestimmung der vorher genannten Bestandtheile die bereits gereinigten Gase an. Nur in einzelnen Röstgasen hat man auch noch Schwefeldioxyd, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure festzustellen.

1. Entziehen der Gasproben.

Beim Entziehen der Gasproben kommt es darauf an, ob die Gase aus der Tiefe eines Schachtofens von oben, d. h. durch die Gicht, entzogen werden sollen, oder ob es genügt, durch die nächstliegende Wandung die Entziehung vorzunehmen.

a) Entziehen aus der Gicht.

Zum Entziehen der Gase aus der Gicht bedient man sich am besten schmiedeiserner Röhren. Gute gezogene Leuchtgasleitungsrohre erfüllen gewöhnlich den Zweck bis auf bedeutende Tiefen. Man schraubt beim allmählichen Niedersinken ein Stück an das andere an und setzt, sobald das Ende des Rohrstranges die gewünschte Tiefe erreicht hat, oben ein Kniestück an, welches man wieder mit einem Blechrohre in Verbindung

bringt, um mittelst des letzteren das Gas an den zum Auffangen der Gase bestimmten Ort zu leiten. Um gleichzeitig aus verschiedenen Tiefen des Ofens Gase zu erhalten, verbindet man, wenn der erste Rohrstrang bis zu einer gewissen Tiefe eingesunken ist, mit demselben einen zweiten u. s. f., bis man eine grössere Zahl von Röhren zu einem Bündel vereinigt hat. Das Anschrauben neuer Stücke ist in diesem Falle allerdings nicht ganz leicht. Die Arbeiten, namentlich auch das Herausziehen der Röhren nach dem Gebrauche, können durch Anbringung zweckentsprechender Flaschenzüge über der Gicht sehr erleichtert werden.

b) Entziehen durch die Wandungen.

Behufs der Entziehung von Gasen aus den unteren Theilen des Hochofens oder überhaupt aus der Nähe der Wandungen führt man die Röhren durch das Mauerwerk ein und steckt dann wohl eiserne und Porzellanröhren in einander, oder wendet nur Porzellanröhren an, welche innen glasirt sein müssen.

c) Auffangen von Staub.

Um theerige Bestandtheile, Staub und Asche zurückzuhalten, füllt man das Porzellanrohr zum Theil mit lose gepackten Asbeststücken, oder man schaltet, wo der Staub sehr bedeutend ist, eine erweiterte Wanne (Blechkasten) mit Drahtsieben ein.

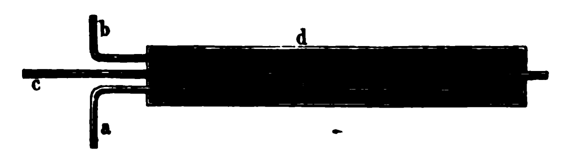
Zur Verbindung des Entziehungsrohres mit den Auffangapparaten steckt man in das Ende desselben ein dünneres Glasrohr, über welches dann ein Gummischlauch geschoben werden kann. Zum Verschliessen der ringförmigen Oeffnung wendet man einen im Augenblick des Einsetzens mit Gypsbrei dick überstrichenen Kork an, der so tief eingeschoben wird, dass noch das Ende des Entziehungsrohres frei bleibt. Den freien Raum schmiert man mit einem Kitt aus, der am besten aus Glycerin mit Bleiglätte und Mennige (letztere zu gleichen Theilen) hergestellt ist.

Ist eine Einwirkung der Gase auf die Wandungen des metallenen Entziehungsrohres zu fürchten, so muss das Rohr gekühlt werden. Dies empfiehlt sich schon deshalb, um alles überschüssige Wasser der Gase zu condensiren, ehe sie in den Auffangapparat gelangen. Man öffnet den Kühlapparat vor dem Gasentziehungsrohr und lässt Wasser beständig in geeigneter Menge ein- und austreten. In manchen Fällen empfiehlt es sich, gleichzeitig durch ein eingedichtetes Thermometer die Temperatur zu messen. Die Kühlvorrichtung besteht aus einem concentrischen Rohre, durch welches in der dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung Wasser fliesst oder in welchem noch ein zweites engeres Rohr dem

Wasser einen doppelten Weg anweist, wie Fig. 326 zeigt. Das Material des Kühlrohres ist meist Kupfer.

Nur in einzelnen Fällen stehen die Gase, welche entzogen werden sollen, unter solchem Druck, dass sie ohne besondere Vorkehrung die Entziehungs- und Auffangeapparate durchströmen; der Regel nach

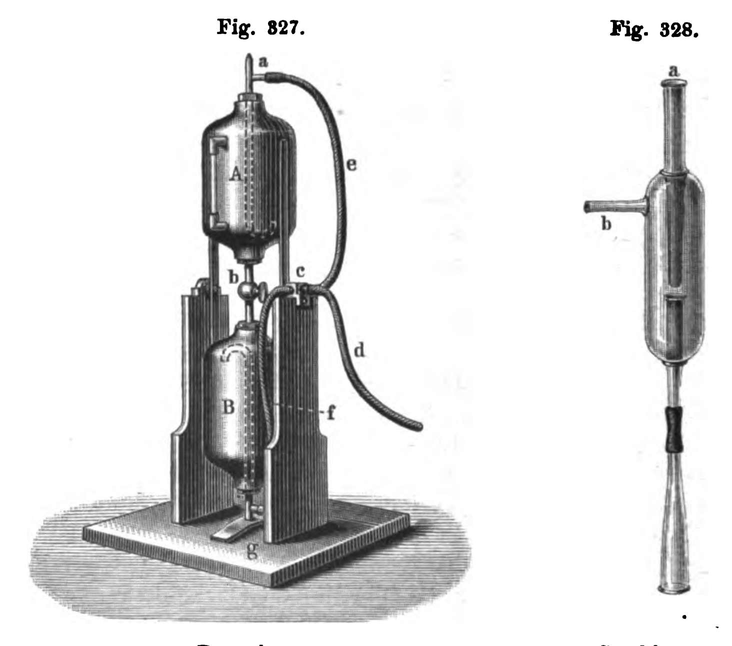
Fig. 326.



Kühler.

müssen sie abgesogen werden. Zum Absaugen bedient man sich am einfachsten einer mit Wasser gefüllten grossen Flasche, die man nach

Fig. 327. Fig. 328.



Doppelsauger. Strahlpumpe.

Bedarf höher oder niedriger hält oder mit einer heberartigen Abflussröhre versieht. Im letzteren Falle trägt der Hals der Flasche einen doppelt durchbohrten Kork, durch den ein Glasrohr bis fast zum Boden geht, welches aussen durch einen Gummischlauch mit einem als Heber dienenden Glasrohre verbunden ist. Der Gummischlauch erhält einen

Quetschhahn zur Regelung des Abflusses. Das zweite Glasrohr ragt nur wenig in die Flasche hinein. Bei Wiederholung des Absaugens an einer und derselben Stelle benutzt man besser feststehende Apparate mit Hähnen, aus denen bestimmte, an einer getheilten Glasröhre ablesbare Mengen Wasser abgezapft werden können. Sehr bequem ist der Doppelsauger[1]) von Muencke in Berlin, welcher in Fig. 327 abgebildet ist und den Vorzug hat, nur einmal mit Wasser gefüllt zu werden. Die Gefässe *A* und *B* aus Zinkblech sind durch das mit Hahn versehene Rohr *b* mit einander verbunden und schwenkbar aufgehangen. Die Feststellung erfolgt durch die Feder *g* am Gestelle des Apparates. Die Gummischläuche *e* und *f* sind einerseits mit den im Inneren der Gefässe befindlichen, punktirt gezeichneten Röhren, andererseits mit durchbohrten Ansätzen des Zapfenlagers *c* verbunden, so dass jedesmal das obere Gefäss mit der Saugleitung *d* und das untere Gefäss mit der freien Luft in Verbindung steht. Zwei Wasserstandsgläser zeigen an, wenn das obere Gefäss ausgelaufen ist, der Apparat daher um 180° geschwenkt werden muss.

Ist Wasserleitung in der Nähe vorhanden, so saugt man mit der Strahlpumpe, deren Rohr *a* (Fig. 328) mit der Wasserleitung verbunden wird, während das Rohr *b* mit dem Entziehungsrohr in Verbindung steht.

Für kleine Gasmengen genügt als Sauger eine Gummipumpe, welche aus einem nach beiden Enden verjüngten, starkwandigen Kautschukgefäss besteht und zwei Lederventile besitzt, deren eines, das Auslassventil, sich öffnet, während das andere, das Eintrittsventil, sich schliesst, sobald das Gefäss zusammengedrückt wird, während das umgekehrte Spiel beim freiwilligen Ausdehnen der Wandungen nach Aufhören des Druckes eintritt.

2. Auffangen der Gase.

Man fängt die Gase meistentheils in dem Zustande auf, in welchem sie aus dem sie liefernden Apparate oder Ofentheile austreten, d. h. ungetrocknet, dann aber in der Regel nach vorgängiger Kühlung.

An das Ende des Saug- oder Leitungsrohres wird der Auffangapparat angesetzt. Er besteht aus einem etwa 18 bis 24 mm weiten Glasrohre, welches man an beiden Enden ziemlich fein ausgezogen hatte. Auch giebt man dem Glasrohre mehrere Einschnürungen, so dass es einer sogenannten Kugelröhre ähnlich wird, um auf diese Weise mehrere Theile gleichen Gases sammeln zu können. Jede Abtheilung macht man etwa 100 bis 150 mm lang. Soll das Gas getrocknet aufgefangen werden, so schaltet man zwischen Bleirohr und Glasröhre ein Chlorcalciumrohr ein.

[1]) Post, 1, 101.

Man lässt erst einige Zeit das Gas durch das Leitungsrohr strömen, ehe man den Auffangungsapparat anschliesst, was in den meisten Fällen am einfachsten durch ein Gummirohrstück geschieht, welches mit einem Quetschhahn versehen ist.

Kann man wegen zu hoher Temperatur der Gase kein Gummirohr anwenden, so muss das eiserne oder bleierne Endstück des Leitungsrohres mit einem metallenen Hahne versehen sein, oder gekühlt werden.

Fig. 330.

Fig. 329.



Bunsens Löthrohr.

Sammelrohr.

Es versteht sich von selbst, dass bei der Auffangung des Wasserdampfes in einem Chlorcalciumrohre die Gase nicht vorher bis unter 100° abgekühlt sein dürfen, weil man sonst nicht deren vollen Wassergehalt in dem Chlorcalcium wiederfinden würde.

Ist die Verbindung des Apparates mit dem Leitungsrohre hergestellt, so lässt man das Gas wiederum mehrere Minuten durchströmen, schliesst dann den Quetschhahn (beziehungsweise den Metallhahn im Rohre) und bläst nun mit einem Löthrohre, welches am besten unmittelbar mit der zugehörigen Lampe verbunden ist, wie Fig. 329 zeigt [1]), die Enden und die Verbindungsstellen der einzelnen Abtheilungen luftdicht zu.

Getrocknete oder trockene Gase kann man auch sehr zweckmässig in einem mit Lein- oder Baumöl gefüllten [2]) Gasbehälter auffangen; indessen gestatten die örtlichen Verhältnisse nur selten die geeignete Aufstellung eines solchen.

Bleiben die Gase nicht längere Zeit ununtersucht, sondern werden in dem Auffangapparate nur bis zum Laboratorium geschafft, so wendet man an beiden Enden ausgezogene, weitere Rohrstücke an, die mit der Leitung und dem Sauger durch Gummischlauchstücke verbunden sind. Letztere werden nach Füllung mit Quetschhähnen geschlossen.

Ein solches Gefäss ist in Fig. 330 abgebildet.

Sollen die Gase sofort analysirt werden, so lässt man sie wohl auch sogleich in ein calibrirtes Gefäss in bestimmtem Volumen, meist 100 ccm, eintreten.

---

[1]) Es ist von Bunsen in seinen gasometrischen Methoden, 1857, S. 3, angegeben.

[2]) Der Gasbehälter kann auch mit Wasser gefüllt sein, auf dem eine Oelschicht schwimmt, wenn man das Gas von oben einführt.

3. Analyse der Gase.

Genaue Analysen der Gase, wie sie von Bunsen u. A. ausgearbeitet und angegeben sind (vergl. Bd. II, S. 398 u. f.), sind für die Technik unbrauchbar, da sie zu lange Zeit zur Ausführung und zu kostspielige Apparate erfordern. Zudem genügt in der Praxis der Regel nach eine Untersuchung der Gase nach folgenden Grundsätzen:

Feuchtigkeit wird durch Absorption vermittelst Chlorcalciums in einer gewogenen Röhre festgestellt, also nach dem Gewichte.

Kohlensäure wird nach dem Volumen durch Absorption mittelst Kalilauge (1 Thl. Kaliumhydrat in 2 Thln. Wasser) bestimmt.

Sauerstoff ebenso durch Absorption mittelst einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure (25 g Pyrogallussäure in etwas heissem Wasser gelöst und mit 150 ccm concentrirter Kalilauge versetzt).

Kohlenoxyd ebenso durch Absorption mittelst Kupferchlorürlösung. Dieselbe wird entweder dadurch hergestellt, dass 10,3 g Kupferoxyd in 100 bis 200 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und mit Kupferdraht bis zur vollkommenen Entfärbung schwach erwärmt werden, worauf durch Verdünnung das Kupferchlorür gefällt und nach Decantiren durch Ammoniak gelöst wird (ammoniakalische Lösung), oder man löst 17 g aus Kupferasche mit Stärkemehl reducirtes Kupferpulver mit 86 g Kupferasche in 1086 g Chlorwasserstoffsäure von 1,124 specif. Gewicht und lässt sich die anfangs dunkle Flüssigkeit durch Stehenlassen mit Kupferdraht oder Kupferspänen in eine farblose (salzsaure Lösung) umwandeln.

Schwere Kohlenwasserstoffe werden in besonderer Probe durch rauchende Schwefelsäure absorbirt.

Wasserstoff wird durch Verbrennung zu Wasser vermittelst erwärmten Palladiumasbestes bestimmt, und zwar nach dem Volumen. Von dem verschwundenen Volumen sind zwei Drittel Wasserstoff.

Leichter Kohlenwasserstoff wird mit Hülfe einer Explosion mit überschüssiger Luft verbrannt, und sein Volumen ergiebt sich aus dem Volumen der hierbei entstehenden Kohlensäure, welches wieder durch Kalilauge ermittelt wird.

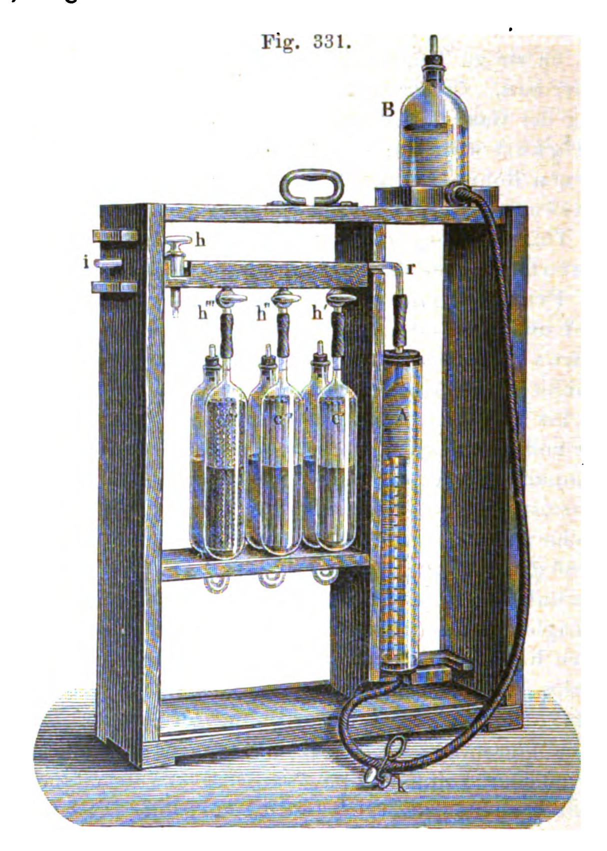
a) Methode von Orsat.

Nach der Methode von Orsat werden unmittelbar in dem Gase nur Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd, Stickstoff dagegen als Differenz bestimmt.

Der Apparat ist in Fig. 331 abgebildet. Das Messgefäss *A* ist unten durch ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr und einen Gummischlauch mit der Regulirflasche *B* verbunden, die zu zwei Drittel mit Wasser ge-

füllt ist. Das Messgefäss hat zwei Marken, welche 100 ccm einschliessen, und ist nur im unteren cylindrischen Theile (30 ccm) in 0,2 ccm getheilt. Zum Zwecke genauer Proben ist behufs Einhaltung gleicher Temperatur das Messgefäss mit einem Wassermantel umgeben, wie die Zeichnung (Fig. 331) zeigt. Oben ist das Messrohr durch Gummischlauch mit dem

Fig. 331.



Orsatscher Apparat.

gläsernen Capillarrohr *r* verbunden, dessen zweites Ende mit einem Dreiweghahn *h* ausgerüstet ist. An dasselbe schliessen sich ferner die mit Hähnen versehenen Ansätze *h'*, *h''*, *h'''*, welche die Verbindung mit der U-förmigen Absorptionsröhre *C'* (mit Kalilauge), *C''* (mit alkalischer Pyrogallussäure), *C'''* (mit Kupferchlorürlösung gefüllt) zur auf einander folgenden Absorption von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd herstellen. In den Absorptionsgefässen *C'* und *C''* sind zahlreiche Glasröhren eingeschmolzen, die beim Niedersinken der Flüssigkeit benetzt bleiben und dem Gase daher eine grosse wirksame Oberfläche bieten. In dem Gefässe *C''* sind die Röhrchen noch mit Kupferdrahtspiralen versehen.

Handhabung des Apparates. Das Messgefäss A wird bis zur oberen Marke mit Wasser gefüllt. Zu diesem Zwecke öffnet man den Hahn h, hebt das Gefäss B und öffnet den Quetschhahn k. Darauf stellt man das Gefäss B möglichst tief (auf einen Schemel unterhalb der Tischplatte), löst den Quetschhahn k, öffnet den Hahn h', saugt die im Gefässe C' befindliche Kalilauge genau bis zur Marke desselben Gefässes in die Höhe und schliesst darauf wieder den Hahn h'. Darauf füllt man das Messgefäss wieder mit Wasser, verfährt ebenso mit dem Inhalt in C'' und später auch mit dem in C'''; jetzt ist der Apparat zum Gebrauch fertig. Man füllt wieder das Messgefäss A mit Wasser bis zur Marke; dann verbindet man den Rohrstutzen i mit dem das Gas enthaltenden Gefässe, stellt die Verbindung mit dem Messgefässe A her, indem Hahn h um 90° gedreht wird, senkt B, lässt das Wasser bis unter die untere Marke abfliessen und sperrt A durch Drehung von h von der Gasleitung ab. Da noch Luft in dem Capillarrohre war, lässt man den Inhalt einauch zweimal ins Freie entweichen und wiederholt die Operation bis zur Füllung mit luftfreiem Gase. Nun stellt man durch Heben des Gefässes B genau ein, hebt den Ueberdruck durch Oeffnen von Hahn h für einen Augenblick auf und hat nunmehr 100 ccm Gas unter atmosphärischen Druck abgesperrt.

Hierauf presst man das Gas zuerst nach C' und wiederholt durch Heben und Senken von B die Berührung des Gases mit der Natronlauge so oft, bis beim wiederholten Ablesen ein beständiges Volumen erhalten wird. Zu diesem Zwecke hebt man B so viel an, dass der Wasserspiegel mit dem im Messgefässe gleich steht. Ebenso wird dann zur Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd verfahren. Der jedesmalige Stand des Wassers im Messgefässe gestattet ein unmittelbares Ablesen des Volumenantheiles der absorbirten Gase in Procenten. Für die Handhabung ist zu berücksichtigen, dass beim Einpressen des Gases stets die Marke am Messgefäss beobachtet werden muss, während beim Zurücksaugen des Gases aus dem Absorptionsgefässe genau darauf geachtet werden muss, dass die Flüssigkeit nicht über die eingeätzte Marke am Absorptionsgefäss steigt. Ehe man abliest, lässt man das Wasser an den Wandungen des Messgefässes möglichst abfliessen (ein bis zwei Minuten). Es ist wichtig, dass aller Sauerstoff entfernt ist, bevor man das Gasgemisch in das Gefäss C''' einpresst, weil die Kupferchlorürlösung nicht nur Kohlenoxyd, sondern auch etwa vorhandenes Sauerstoffgas absorbirt.

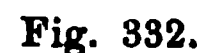
Sauerstoff und Kohlenoxyd werden übrigens viel langsamer absorbirt als Kohlensäure.

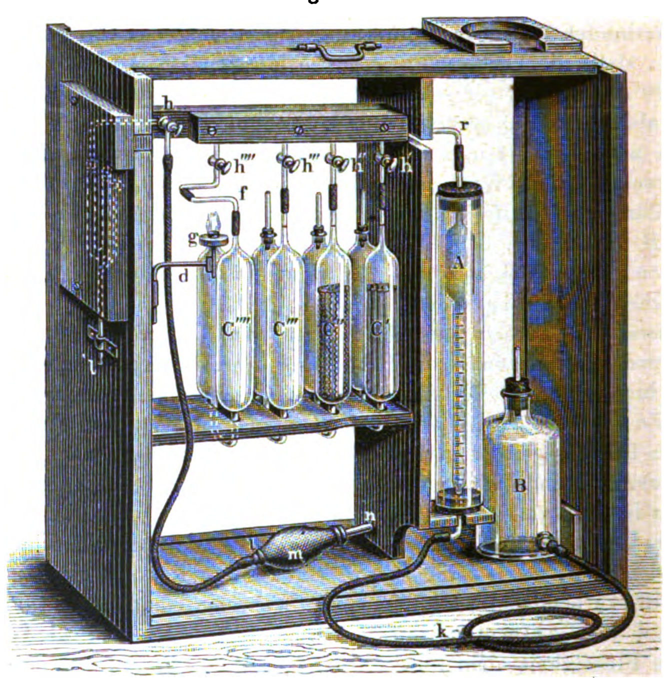
Lungesche Abänderung. Der Apparat von Orsat-Lunge gestattet ausser der Feststellung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd auch noch die Bestimmung von Wasserstoff. Er ist in Fig. 332 (a. f. S.) abgebildet.

Man sieht die Uebereinstimmung im wesentlichen mit dem Orsatschen Apparate. Es ist nur noch der Ansatz h'''' mit Hahn, die zweimal

rechtwinkelig gebogene Verbindungsröhre f und das Absorptionsrohr C'''', welches mit Wasser gefüllt ist, hinzugefügt. In dem Knierohre f befindet sich Palladiumasbest oder Palladiumschwamm (vergl. S. 753) und darunter eine Spirituslampe g zum Erwärmen.

Ist Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd auf vorher angegebene Weise bestimmt, so wird durch Ansaugen einer reichlichen Menge Luft in das Messgefäss A ein Gemisch des Gasrestes mit Luft erzeugt und sein Volumen nunmehr gemessen. Alsdann erwärmt man die Capillar-


Fig. 332.



Orsat-Lungescher Apparat.

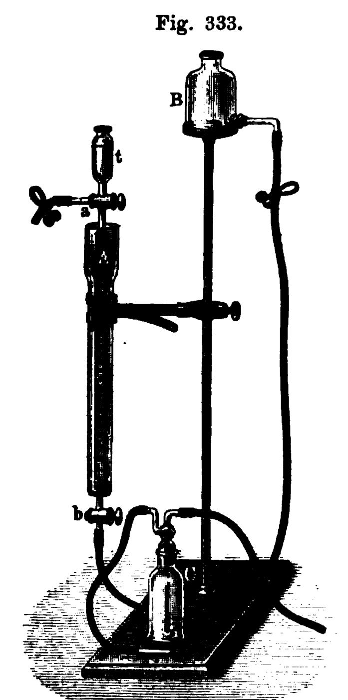
röhre mit dem Palladiumschwamm durch die Spirituslampe gelinde, stellt das Gefäss B hoch, öffnet den Hahn h''', treibt alles Gas durch die Capillare in das Rohr C'''' und saugt es dann in das Messgefäss zurück, so dass das Gasgemisch die erhitzte Capillare zweimal durchströmt hat. Nach einigen Minuten liest man ab. Die Volumenverminderung, mit $^2/_3$ multiplicirt, giebt die Anzahl der Volumenprocente Wasserstoff, welche in dem ursprünglichen Gasgemische enthalten waren.

b) Buntesches Verfahren.

Die Buntesche Gasbürette ist in Fig. 333 abgebildet.

Das Verfahren beruht auf der Benutzung desselben Gefässes zu allen Absorptionen, es muss daher die Bürette nach jeder Operation ausgewaschen werden. Sie ist zu diesem Zwecke sowohl, als zum Zwecke des Umschüttelns in einem drehbaren Arme befestigt, aus dem sie, wenn erforderlich, zum Umschütteln leicht herausgenommen werden kann.

Fig. 333.



Buntesche Gasbürete.

Die Messröhre *A* (Fig. 333) trägt einen mit Marke versehenen Trichteraufsatz *t* und ist oben durch einen Dreiweghahn *a*, unten durch einen einfachen Hahn *b* abgeschlossen. Der Raum zwischen beiden Hähnen beträgt etwas mehr als 110 ccm und ist in ganze und fünftel Cubikcentimeter getheilt. Der Theilstrich 100 fällt mit der Durchbohrung des oberen Hahnes *a* zusammen, der Nullpunkt liegt 6 bis 8 cm oberhalb des Hahnes *b*. Die Messung des Gases erfolgt stets unter der Summe des Druckes der Atmosphäre und des im Trichteraufsatze befindlichen, bis zur Marke reichenden Wassers [1]).

Der Apparat wird folgendermaassen gehandhabt. Die Bürette *A* wird dadurch mit Wasser gefüllt, dass das Ende bei *b* mit der hochgestellten Wasserflasche *B* verbunden wird, bis das Wasser bei *a* ausfliesst. Dann wird Hahn *a* um 90° gedreht und das Wasser bis zur Marke *t* des Trichteraufsatzes steigen gelassen, worauf Hahn *b* geschlossen und der Gummischlauch entfernt wird.

Jetzt wird *A* mit der Gasflasche in Verbindung gesetzt, nachdem die Zuleitung mit Gas gefüllt war, und durch Auslaufenlassen des Wassers durch *b* die Bürette bis über den Nullpunkt voll Gas gesaugt. Dann schliesst man den Quetschhahn bei *a* und den Hahn *b* und stellt vermittelst Einblasens aus einer mit Gummischlauch vorübergehend an *b* angeschlossenen Flasche *C* das genaue Niveau her, entlastet das Gas durch Verbindung des Inneren mit der Atmosphäre auf einen Augenblick und geht dann in folgender Weise mit der Absorption vor:

---

[1]) Vergl. Winkler, Gasanalyse, 1892, S. 84.

Der obere Hahn *a* ist geschlossen; man öffnet *b* und saugt mittelst der Flasche *C* das Wasser bis fast zum Hahn *b* ab, schliesst *b*, entfernt *C* und saugt aus einem Porzellannäpfchen das Absorptionsmittel durch Oeffnen von *b* an. Unter Schluss der oberen Oeffnung des Aufsatzes *t* durch die Hand schüttelt man gut um, saugt nochmals an, stellt Druckgleichgewicht durch kurzes Oeffnen von *a* her und liest ab. Das erste Reagens spült man durch Wasser, welches man aus *a* ein- und aus *b* austreten lässt, aus und saugt ein zweites Reagens ein. Die Absorptionsreagentien sind dieselben, welche bei dem Orsatschen Apparat verwendet werden. Das Auswaschen muss jedesmal sehr sorgfältig erfolgen, zuletzt durch salzsäurehaltiges Wasser.

Den in der Figur angegebenen Wassermantel um die Bürette *A* lässt man der Regel nach in Hüttenlaboratorien fort, da er die Operation des Umschüttelns und Ablesens erschwert und, wenn die Zimmertemperatur sich nicht schnell wesentlich ändert, überflüssig ist.

Der Apparat eignet sich nur für die Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd.

Um noch Wasserstoff zu bestimmen, schliesst man eine zweite Bürette an, und lässt das mit angesaugter Luft gemischte Gas über eine erhitzte Palladiumdrahtspirale gehen.

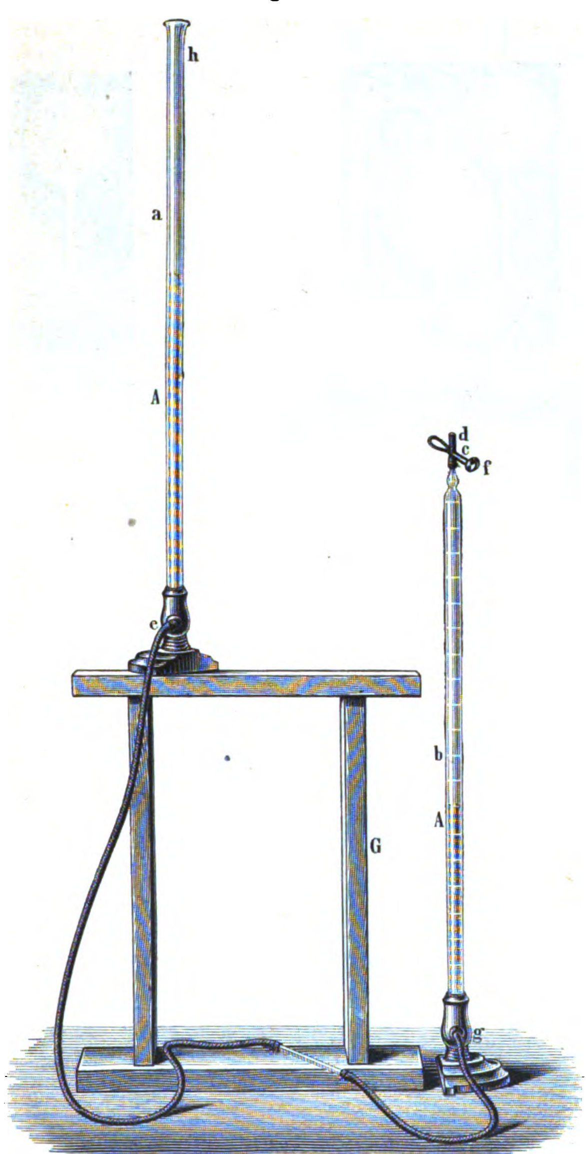
c) Hempelsches Verfahren.

Das Hempelsche Verfahren unterscheidet sich von den beiden vorher beschriebenen dadurch, dass die einzelnen Gasarten in verschiedenen einzelnen Apparaten bestimmt werden. Es gestattet die genauesten und vollständigsten Gasuntersuchungen und ist nur durch die grosse Zahl der Apparate lästig. Die hierbei benutzte Gasbürette besteht aus einem Messrohre *b* (Fig. 334) und einem Niveaurohre *a*. Das Rohr *b* ist graduirt (100 ccm). Beide Röhren sind durch einen Gummischlauch verbunden, welcher getheilt ist und in der Mitte ein Stück Glasrohr trägt. Auf das Capillarrohr *c* wird ein kurzes Stück Kautschukschlauch gesteckt. Durch den Quetschhahn *f* kann die Messröhre *b* dicht hinter ihrem Capillarrohre *c* geschlossen werden. Die Verbindung mit den einzelnen Gaspipetten wird durch ein Uförmig gestaltetes Capillarrohr hergestellt, welches in dem Kautschukrohr *d* befestigt wird.

Pipetten braucht man so viele, als verschiedene Absorptionen oder Explosionen vorgenommen werden sollen.

Die einfache Absorptionspipette ist in Fig. 335 (a. S. 846) abgebildet. Sie besteht aus den beiden Glaskugeln *a* und *b* und dem Verbindungsrohre derselben *d*, ferner der Capillarröhre *c*, hinter der zum Erleichtern des Ablesens eine Milchglasplatte angebracht ist. Durch den

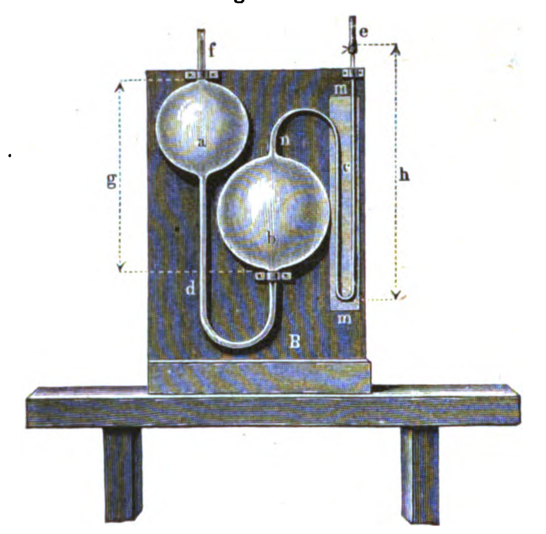
Fig. 334.



Gasbürette.

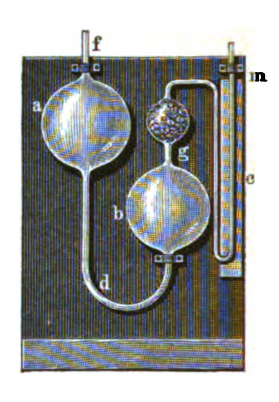
Ansatz *f* wird das Reagens, z. B. Kalilauge, eingegossen. Die Oeffnung *f* schliesst man durch einen Kork und die Oeffnung *e* durch einen Glasstab, so lange die Pipette nicht gebraucht wird.

Fig. 335.



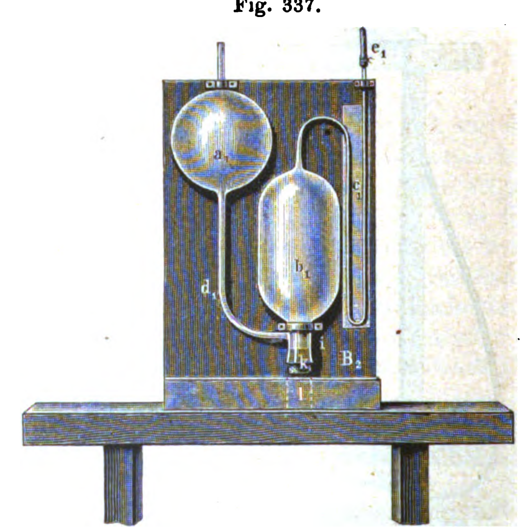
Absorptionspipette.

Fig. 336.



Pipette für zähe Flüssigkeiten.

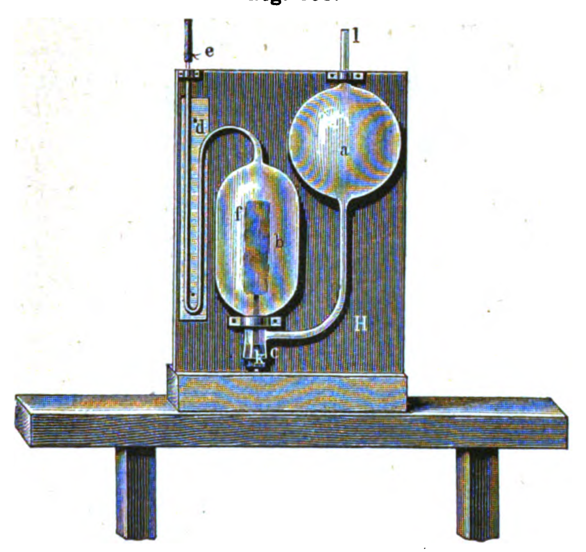
Fig. 337.



Tubulirte Pipette.

Für zähflüssige Reagentien benutzt man die in Fig. 336 abgebildete Pipette mit der dritten Kugel *g*, welche mit kleinen Brocken von schwer schmelzbarem Kaliglase gefüllt ist.

Fig. 338.



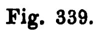
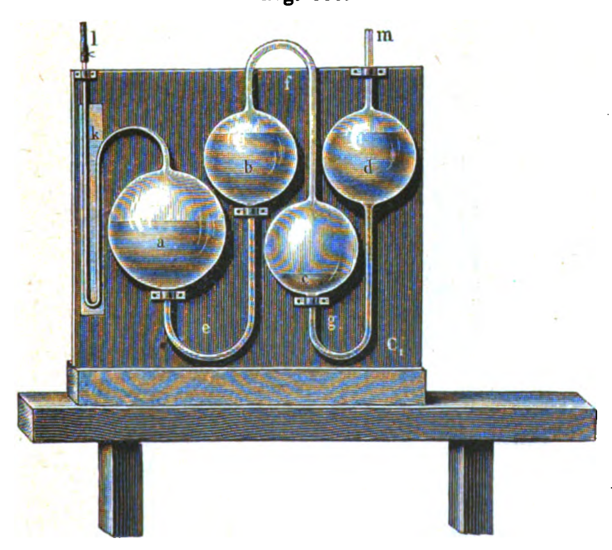

Wasserstoffpipette.

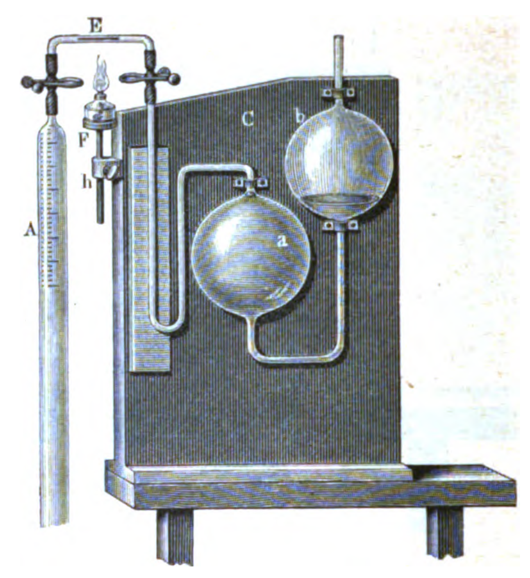
Fig. 339.



Zusammengesetzte Absorptionspipette.

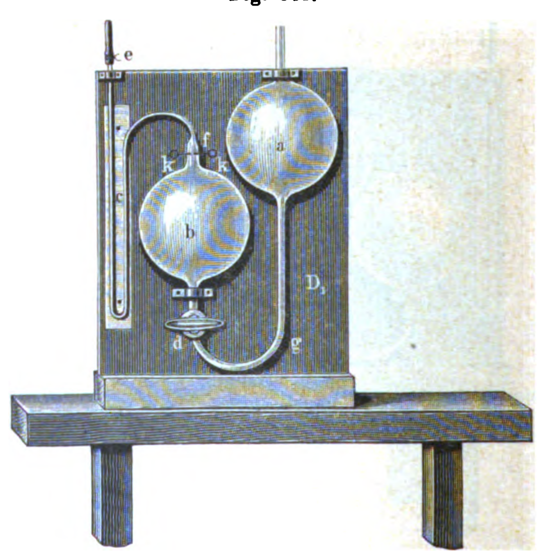
Eine tubulirte Pipette ist in Fig. 337 abgebildet. Sie gestattet die Füllung mit festen Körpern durch den Hals *i*.

Fig. 340.



Verbrennungspipette.

Fig. 341.

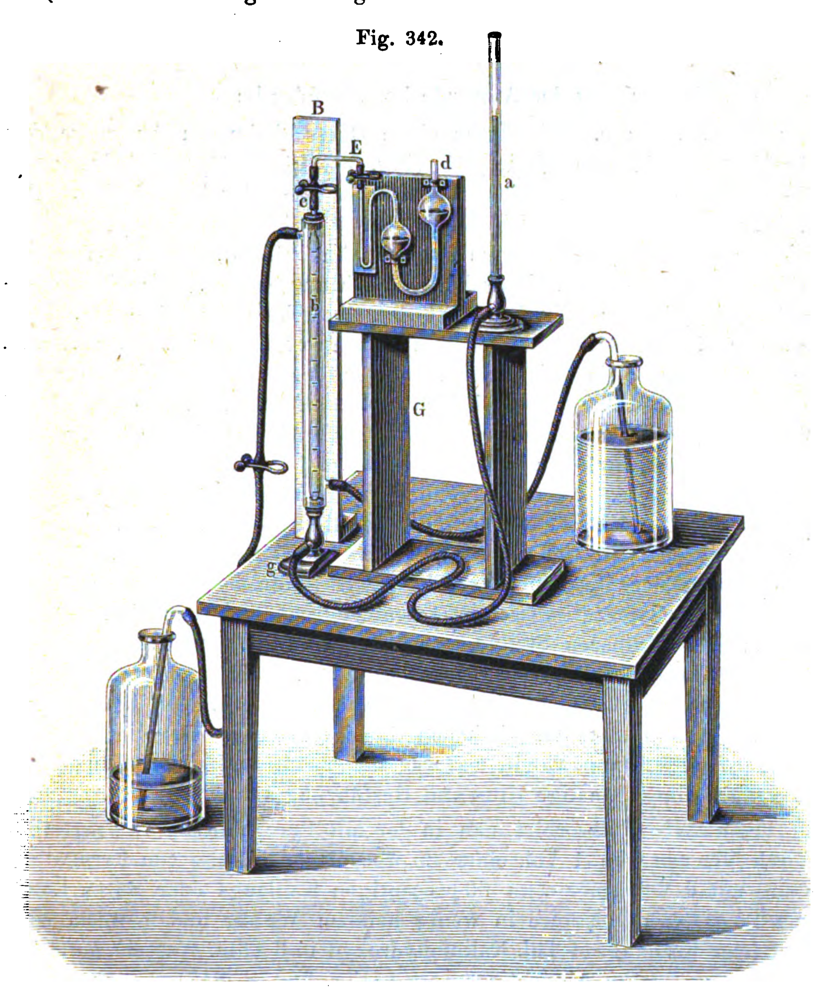


Explosionspipette.

Für Wasserstoff ist die vorige Pipette in die Form der Fig. 338 (a. S. 847) umgestaltet. Der Ansatz *k* wird durch einen durchbohrten

Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein ein Stück Zink tragender Glasstab hindurchgeht. Durch den Ansatz *l* giesst man Schwefelsäure, welche nach Oeffnung eines Quetschhahnes bei *e* zur Entwickelung von Wasserstoff in die Kugel *b* dringt.

Fig. 342.



Gasbestimmungsapparat mit Kalipipette.

Eine zusammengesetzte Absorptionspipette stellt Fig. 339 (S. 847) dar. Sie besteht aus zwei Kugelpaaren *ab* und *cd*. Das Kugelpaar *ab* dient zur Aufnahme des Reagens, während *cd* theilweise mit Wasser gefüllt ist, welches als Verschluss wirkt.

Die Verbrennungspipette ist in Fig. 340 dargestellt. Die Verbrennungscapillare *E* kann durch die Spirituslampe *F* erwärmt werden.

Die Explosionspipette ist in Fig. 341 (s. S. 848) abgebildet. Sie ist ähnlich der einfachen Absorptionspipette, hat jedoch in dem Halse *f* zwei Platindrähte eingeschmolzen. Vor der Explosion wird die Kautschukröhre *e* durch einen starken Quetschhahn geschlossen, ebenso der Hahn *d*. Nach der Explosion öffnet man den Hahn *d* und führt den Gasrest in den Mess- oder Absorptionsapparat über.

Die Handhabung der Apparate ist, wie folgt [1]):

Kohlensäure. Die durch einen Quetschhahn am Ausgange der Capillare verschlossene Kalipipette (Fig. 335, Seite 846) wird durch ein U-förmig gebogenes Capillarrohr mit der Messröhre verbunden. Die Kalilauge, hergestellt durch Lösen von 1 Thl. Kalihydrat in 2 Thln. Wasser, steht 4 bis 5 cm vom Quetschhahn entfernt. Beim Verschluss wird die Luft aus dem Kautschukschlauch ausgepresst. Man hebt hierauf das Niveaurohr *a* hoch, öffnet den Quetschhahn der Bürette, dann den der Pipette, lässt das Wasser in dem Messrohr *b*, Fig. 342 (S. 849), so hoch steigen, dass der Stand etwa in der Mitte der Verbindungscapillare steht und schliesst beide Quetschhähne. Nun zieht man die Verbindungscapillare aus dem Kautschukschlauch der Pipette heraus und bringt durch Schwenken der letzteren das Gas mit der Kalilauge in innige Berührung. Nach Vollendung der Absorption wird die Pipette wieder mit der Messröhre durch die Capillare *E* (Fig. 342) verbunden, das Niveaurohr wird tief gestellt und das Gas nach Oeffnung der Quetschhähne nach der Messröhre zurückgesaugt. Man beobachtet dabei die Capillare der Pipette und schliesst den Quetschhahn, wenn die Kalilauge bis zu ihrer früheren Stellung zurückgekehrt ist. Nachdem nun der Quetschhahn *c* der Messröhre geschlossen ist, stellt man nach $1^1/_2$ bis 2 Minuten die Flüssigkeitsebenen gleich und lässt ab.

Hatte man statt der einfachen Gaspipette (Fig. 335) die tubulirte (Fig. 337, S. 846) angewandt, und war diese mit Eisendrahtröllchen gefüllt, so genügt eine einmalige Hin- und Herführung zur Absorption.

Sauerstoff absorbirt man in der mit Pyrogallussäure, hergestellt durch Mischen von 1 Vol. einer 25 procentigen Lösung von Pyrogallussäure mit 6 Vol. einer etwa 60 procentigen Kalilauge oder durch Lösen von 25 g Pyrogallussäure in wenig heissem Wasser und 150 ccm concentrirter Kalilauge (1 Thl. Kaliumhydroxyd in 3 Thln. Wasser), gefüllten zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 339, S. 847).

Kohlenoxyd absorbirt man durch eine Lösung von salzsaurem Kupferchlorür, hergestellt durch Mischung von 86 g Kupferoxyd mit 17 g, daraus durch Reduction mittelst Stärkemehl hergestellten Kupferpulvers und Lösung der Mischung in 1086 g Chlorwasserstoffsäure von 1,124 specif. Gewicht und Aufbewahrung über einer bis zum Halse der Auflösungsflasche reichenden Kupferspirale, oder man benutzt eine am-

[1]) Vergl. Post I, S. 128; Winkler, Gasanalyse, S. 101; Blair, S. 280.

moniakalische Kupferchlorürlösung, hergestellt durch Lösen von 10,3 g fein gepulvertem Kupferoxyd in 100 bis 200 ccm concentrirter roher Salzsäure und Aufbewahrung über Kupferdrahtnetz, bis Farblosigkeit entstanden ist, Einschütten der Lösung in Wasser ($1^1/_2$ bis 2 Liter), Decantiren vom Niederschlage, Umspülen des Kupferchlorürs mit 100 bis 150 ccm destillirtem Wasser in eine Kochflasche von 250 ccm und Durchleiten von Ammoniakdämpfen durch die schwach saure Flüssigkeit, bis das Kupferchlorür fast vollständig gelöst ist. Die Flüssigkeit ist ebenfalls in einer zusammengesetzten Absorptionspipette enthalten. Hat man mit alkalischer Kupferlösung absorbirt, so verbindet man nach der Absorption die Pipette mit einer zweiten einfachen Pipette, welche verdünnte Schwefelsäure enthält, saugt das Gas in diese, schüttelt und bringt es dann erst in die Messröhre zurück.

Schwere Kohlenwasserstoffe absorbirt man ebenfalls in einer Pipette mit Glaskugelaufsatz (Fig. 336, S. 846) durch rauchende Schwefelsäure. Vor der Messung wird das Gas zuerst in die Kalipipette geführt, um es von Schwefelsäuredämpfen zu befreien. Diese Absorption muss, wenn sie nicht in einer besonderen Menge des Gases erfolgen soll, vor der Absorption des Sauerstoffs, d. h. sogleich nach der Absorption der Kohlensäure stattfinden.

Zur Bestimmung von schweren Kohlenwasserstoffen, Aethylen (C_2H_4), Propylen u. s. w. schliesst man auch wohl eine mit Bromwasser gefüllte Pipette ausser der Kalipipette an, absorbirt das Kohlenwasserstoffgas durch das Bromwasser, presst das Gas zur Absorption von etwa vorhandenen Bromdämpfen durch die Kalipipette und misst es dann; jedoch ist die Anwendung von rauchender Schwefelsäure der Benutzung von Bromwasser vorzuziehen.

Wasserstoff wird in dem von den vorher genannten Gasarten befreiten Gasrest in der Verbrennungspipette (Fig. 340, S. 848) mit Ueberschuss an Luft durch Palladiumasbest in Wasser umgewandelt.

Ist viel Wasserstoff vorhanden, so verbrennt man durch ein Gemenge von Sauerstoff und Luft. In letzterem Falle entnimmt man dem Messcylinder nur einen kleinen, abgemessenen Theil des Gases zur Wasserstoffbestimmung.

Leichter Kohlenwasserstoff (Methan, CH_4) wird in dem dann bleibenden Gasreste, welcher noch überschüssigen Sauerstoff von der Verbrennung des Wasserstoffs enthält, und zwar in der Explosionspipette (Fig. 341, S. 848), bestimmt, nachdem man noch 25 bis 30 ccm Knallgas, welche in der Messröhre abgemessen worden sind, hinzugefügt hatte. Nach der Explosion saugt man das Gas in die Kalipipette über, welche mit der Explosionspipette durch eine Capillarröhre verbunden war, und misst nach der Absorption der Kohlensäure den Gasrest in der Messröhre *b*. Das Volumen der absorbirten Kohlensäure ist gleich dem Volumen des vorhanden gewesenen Methans.

Auch verbrennt man (nach Blair[1]) den Gasrest bei Rothglut über Kupferoxyd, bildet dabei Kohlensäure und Wasser, absorbirt die Kohlensäure in Aetzbarytlösung von bekannter Stärke und titrirt den Ueberschuss der letzteren mit Oxalsäure. Hat man 5,6314 g krystallisirte Oxalsäure in 1 Liter Wasser gelöst, so zeigt 1 ccm dieser Lösung 1 ccm Kohlensäure oder 1 ccm Methan bei 760 mm Barometerstand und 0° C. an. Hat man ferner 14,0835 g krystallisirtes Bariumhydroxyd in 1 Liter Wasser gelöst, so entspricht 1 ccm dieser Lösung 1 ccm Oxalsäurelösung.

Zur Explosion behufs Bestimmung des Methans verwendet man der Regel nach nur einen Theil (10 bis 20 ccm) des Gasrestes, weil, wenn das Gasgemisch reich an leichtem Kohlenwasserstoffe war, man sonst so viel Luft, welche doch nur ein Fünftel Volumen an Sauerstoff enthält, brauchen würde, dass dafür die Explosionspipette zu klein wäre.

4. Berechnung.

Eine vollständige Gasuntersuchung erforderte folgende Berechnung:

100 ccm Gas sind abgemessen, es finden sich nach der Absorption von Kohlensäure durch Kalilauge 90 ccm vor, also sind vorhanden an Kohlensäure . . . 10 Vol.-Proc.

nach der Absorption von schweren Kohlenwasserstoffen durch rauchende Schwefelsäure bleiben 85 ccm, es sind also vorhanden an schweren Kohlenwasserstoffen . . . . 5 " "

nach der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallussäure bleiben 65 ccm, es sind also vorhanden an Sauerstoff . . . . 20 " "

nach der Absorption von Kohlenoxyd durch Chlorkupferlösung bleiben 60 ccm, es sind also vorhanden an Kohlenoxyd . . . . 5 " "

zu dem Gasreste (60 ccm) werden 40 ccm Luft angesaugt, so dass das Gemisch wieder 100 ccm beträgt. Nach der Verbrennung mit Palladiumasbest findet man 82 ccm; es sind also 18 ccm durch Wasserbildung verschwunden und an Wasserstoff waren vorhanden $\frac{18 \cdot 2}{3} =$ . . . . 12 " "

von dem Gasreste (82 ccm) werden 20 ccm abgemessen und durch Ansaugen mit 75 ccm Luft gemischt, dieses Gemisch wird in die Explosionspipette gebracht. Nach der Explosion sind 6 ccm durch

[1]) Chem. Untersuchung des Eisens von Blair, deutsch von Rürup, S. 239.

Wasserbildung verschwunden. Durch Einwirkung von Kalilauge verschwinden 3 ccm, also waren ebensoviel an Methan in 20 ccm Gas vorhanden gewesen, folglich in dem ganzen Gasgemische an

Methan $\frac{3 . 82}{20}$ = ... 12,3 Vol.-Proc.

Der Rest von 100 ist Stickstoff = ... 35,7 „ „

Zusammen an Gasgemenge . 100,0 Vol.-Proc.

Da das Kohlenoxyd nur mechanisch durch Kupferchlorür gebunden wird, kann bei nicht sehr sorgfältiger Absorption noch etwas mit dem Wasserstoff zurückbleiben, welches dann mit letzterem zusammen bestimmt werden muss, wie folgendes Beispiel zeigt:

Der Stand des Wassers in dem Messrohre, welches 100 ccm Gas von atmosphärischer Spannung enthält, war 0. Nach der Absorption der Kohlensäure war der Stand 3, nach der des Sauerstoffs 4, es waren also 3 Vol.-Proc. Kohlensäure und 1 Vol.-Proc. Sauerstoff vorhanden.

Nach Absorption des Kohlenoxyds stand das Wasser auf 20, man hatte also 16 Proc. Kohlenoxyd absorbirt. Nun wurden 20 ccm Luft zugelassen, das Niveau stand also auf 40; es wurde verbrannt und das Niveau stand auf 31. Die folgende Absorption zeigte 2 Kohlensäure. Da je 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Kohlenoxyd verbrennen, so enthalten je 3 absolute Volumina, gleichgültig, ob Kohlensäure oder Wasser, 2 Vol. Kohlenoxyd oder Wasserstoff, mithin sind, da $40 - 31 = 9 = 3 \times 3$ Vol. verschwanden, $\frac{2}{3} \cdot 9 = 6$ Volum Kohlenoxyd und Wasserstoff vorhanden; 2 Vol. Kohlensäure gleich ebenso viel Volumen Kohlenoxyd, waren durch Absorption nachgewiesen, es bleiben also 4 Vol. Wasserstoff. Wäre kein Grubengas vorhanden, so würde das Gasgemenge bestanden haben aus:

3	Vol.-Proc.	Kohlensäure,
1	„	Sauerstoff,
16 + 2 = 18	„	Kohlenoxyd,
4	„	Wasserstoff,
100 — 26 = 74	„	Stickstoff.

5. Schwefel.

Schwefel kommt in Eisenhüttengasen als Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure vor. Schwefeldämpfe, die sich etwa beim Rösten von Schwefelkiesen entwickeln, sind ohne Bedeutung; man bestimmt ihre Menge nach Umwandlung des Schwefels in schweflige Säure.

Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Hüttengasen ist selten erforderlich. Qualitativ weist man einen Gehalt der Gase an Schwefelwasserstoff durch mit Bleiacetatlösung getränktes Papier nach, welches in einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchen dem abgesaugten Gasstrome ausgesetzt wird und bei Braun- oder Schwarzfärbung die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs anzeigt.

Quantitativ bestimmt man einen Gehalt an Schwefelwasserstoff vermittelst einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak, durch welche man das Gas in gemessener Menge saugt, nachdem es von festen oder leicht condensirbaren Bestandtheilen befreit war.

Der in der Silberlösung, die man in zwei Waschflaschen vertheilt, gebildete Niederschlag (Schwefelsilber und etwas Acetylensilber) wird dann abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf dem Filter behandelt. Das Acetylensilber geht dabei in Chlorsilber über, welches durch verdünntes Ammoniak gelöst wird. Das zurückbleibende reine Schwefelsilber wird in einem Rose-schen Tiegel zuerst an der Luft, dann im Wasserstoffstrome geglüht und als metallisches Silber gewogen. 1 Gew.-Thl. metallisches Silber entspricht 0,1578 Gew.-Thln. Schwefelwasserstoff.

Schweflige Säure.

Schweflige Säure kommt in Gasen von Eisensteinröstöfen öfters vor und muss, da nicht selten polizeiliche Vorschriften über die grösste zulässige Menge, welche entweichen darf, gegeben werden, genau bestimmt werden.

Zur Absaugung derartiger Gase bedient man sich entweder grösserer Gefässe, deren Wasserfüllung man ausfliessen lässt oder des Bonny-schen selbstthätigen Saugapparates [1]).

Man leitet die Gase durch eine Auflösung von Natriumbicarbonat von nicht allzu starker Concentration, welche die schweflige Säure absorbirt, bringt die Lösung auf eine bestimmte Menge, entnimmt davon 50 ccm, setzt etwas klare Stärkelösung hinzu und titrit mit Jodlösung von bekannter Stärke bis zum Eintritt der blauen Färbung.

Oder: Man versetzt die im Absorptionsgefäss, einer tubulirten Flasche mit Ein- und Austrittsrohr und Füllöffnung, enthaltene Lösung von Natriumbicarbonat mit etwas Stärkelösung und einem gemessenen Volumen Jodlösung und saugt das Gas so lange hindurch, bis die Entfärbung sich fast vollkommen vollzogen hat. Die Gasmenge ist durch das abfliessende Wasser des Sauggefässes bestimmt.

---

[1]) Vergl. Winkler, Technische Gasanalyse 1892, S. 20.

Ist gleichzeitig neben schwefliger Säure Schwefelsäure vorhanden, so entzieht sich diese der Bestimmung. Man verfährt dann wie folgt[1]:

Als Absorptionsflüssigkeit dient verdünnte Kalilauge von bekannter Stärke und Menge, welche durch wenige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn (1 : 1000) intensiv roth gefärbt ist. Das Gas leitet man absatzweise hindurch und schüttelt jedesmal um. Das Verschwinden der Färbung zeigt die vollendete Bildung von neutralem Sulfit und Sulfat an.

Ist der Titer der Jodlösung so, dass 1 ccm einem Cubikcentimeter schwefliger Säure entspricht, hatte man 20 ccm Jodlösung benutzt und bis zur Entfärbung 180 ccm unabsorbirtes Gas[2] durchgesaugt, so waren darin $\frac{100 . 20}{20 + 180} = 10$ Vol.-Proc. schwefliger Säure enthalten, hatte man ferner Kalilauge benutzt, von der 1 ccm einem Cubikcentimeter schwefliger Säure entspricht, davon 20 ccm genommen und bis zur Entfärbung 150 ccm unabsorbirtes Gas durchgesaugt, so waren darin $\frac{100 . 20}{20 + 150} = 11,1$ Vol.-Proc. schwefliger und Schwefelsäure. $11,1 - 10 = 1,1$ ist die Menge der wasserfreien Schwefelsäure, ausgedrückt in schwefliger Säure, d. h. 1,1 Vol.-Proc. schwefliger Säure waren als Schwefelsäure vorhanden.

---

[1]) Winkler, Gasanalyse S. 114.
[2]) Gemessen durch das ausgeflossene Wasser.

III.

DIE UNTERSUCHUNG DES KLEINGEFÜGES

DURCH DAS

MIKROSKOP.

EINLEITUNG.

Das Kleingefüge des kohlenstoffhaltigen Eisens ist im ersten Buche (S. 125 u. f.) beschrieben, und der Einfluss anderer Elemente auf das Aussehen des Kleingefüges ist in den betreffenden Abschnitten erläutert worden, so der Einfluss des Siliciums (S. 194), des Mangans (S. 218), beider Elemente gleichzeitig (S. 234), des Phosphors (S. 257), des Phosphors und Mangans gleichzeitig (S. 264), des Kupfers und des Kupfers und Schwefels (S. 332), des Nickels (S. 350) u. s. w.

In diesem dritten Theile des zweiten Buches soll die Art, wie das Eisen für die Untersuchung hergerichtet wird, die Methode, nach welcher die Untersuchung ausgeführt wird, und das Hülfsmittel zur Festlegung der erhaltenen Ergebnisse erörtert werden.

Der Versuch, das Vergrösserungsglas für die Beurtheilung des Eisens anzuwenden, musste so lange auf verhältnissmässig geringfügige Vergrösserungsverhältnisse beschränkt bleiben, als man gewöhnliche Oberflächen oder Brüche zum Gegenstande der Beobachtung nahm.

Erst, nachdem der Engländer Sorby im Jahre 1864 sorgfältig geschliffene und polirte, dann geätzte Flächen zu Grunde zu legen vorschlug, wurde der richtige Weg eröffnet.

Dieser Weg ist allmählich vervollkommnet worden. Man fügte das Anlaufenlassen hinzu, und dem Verfasser gelang es zuerst, mit Unterstützung des Professors H. Vogel, zur Aufnahme geeignete Platten zu finden und einen für die Herstellung von Photographien geeigneten Apparat herzustellen [1]).

I. Herstellung der Schliffe.

Die Herstellung einer Schlifffläche ist um so schwieriger, je grösser das Stück Eisen ist. Man wählt daher die Proben so klein, als ohne die Beurtheilung zu beeinträchtigen möglich ist. Von Eisenstücken im

[1]) Die Beurtheilung des Eisens aus seinem Kleingefüge. Bericht über den allgemeinen Bergmannstag in Wien 1888.



rohen Zustande, wie Roheisenmasseln, Flusseisenblöcken, selbst Puddelrohschienen genügt es, Stücke von der Grösse einer Haselnuss zur weiteren Behandlung loszutrennen. Sollen bei Flusseisenblöcken die Unterschiede des Kleingefüges an der Erstarrungskruste und im Kerne festgestellt werden, so müssen an den verschiedenen Stellen Proben entnommen werden, aber jede einzelne braucht die bezeichnete Grösse nicht zu überschreiten. Anders gestaltet sich die Sache, wenn ganze Querschnitte, z. B. von Eisenbahnschienen, untersucht werden sollen; dann ist es besser, einen schmalen Streifen, also eine dünne Platte, vom ganzen Stücke abzutrennen.

Die Abtrennung der zu untersuchenden Proben kann bei spröden Stücken der Regel nach durch Schlagen, muss bei zähen dagegen durch Drehen, Hobeln oder Sägen geschehen. Die Arbeit mag sein, welche sie wolle, so ist doch darauf zu achten, dass die Temperatur dabei nicht erheblich erhöht oder gar das Stück glühend werde. Man ist sonst nicht sicher, dass sich das Gefüge nicht veränderte. Die Arbeit muss also langsam geschehen und, wenn erforderlich, unter Kühlung des Werkstückes und des Werkzeuges durch Wasser.

Zur späteren Beobachtung und namentlich zur Aufnahme von Photographien ist es sehr wünschenswerth, eine verhältnissmässig dünne Platte mit wenigstens annähernd parallelen Flächen zu haben. Aus diesem Grunde dreht, hobelt oder schleift man unter gleicher Beobachtung beständiger Abkühlung eine Fläche eben an, ohne auf besondere Glätte Rücksicht zu nehmen. Zu dieser parallel wird dann die zu polirende Fläche hergestellt. Am günstigsten ist es, wenn man derartige, von zwei parallelen Fächen begrenzte Proben auf der Drehbank anfertigen kann. Das geht natürlich nicht bei sehr harten Materialien, und bei diesen muss, oft mit Aufwand grosser Geduld, das Probestück ganz durch Schleifen herausgearbeitet werden.

A. Schleifen.

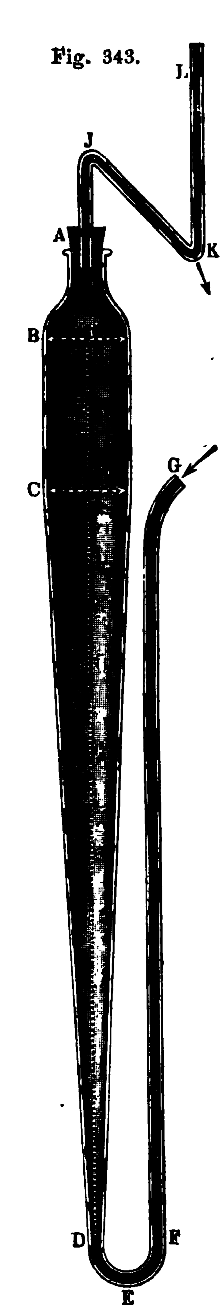
Das Schleifen geschieht in mehreren Handhabungen.

Das Vorschleifen findet auf einer horizontalen Scheibe aus hartem Gusseisen (Hartguss) statt, welche um eine verticale Welle rotirt. Man bewegt sie am besten nach Art der Handdrehbänke mittelst eines Fusstrittes. Mechanische Bewegung mag die Arbeit erleichtern, jedoch ist es andererseits angenehm, die Geschwindigkeit bequem in jedem Augenblicke regeln zu können, und das kann man gut mittelst des Fusses.

Eine solche Einrichtung ist in Fig. 344 (S. 862) dargestellt. Die Scheibe *a* ist mit einer der Richtung der Umdrehung entgegengesetzt geschnittenen Schraube aufgesetzt und läuft in dem Blechkasten *b*, der bis zu ihrem unteren Rande mit Wasser angefüllt ist. Die Bewegung findet durch den Fusstritt *c* vermittelst der Schnurscheiben *d* und *e* statt.

Um die Schleifscheibe vollkommen eben herzustellen, fertigt man gleichzeitig ihrer drei an, die man abwechselnd gegen einander abschleift.

Fig. 343.



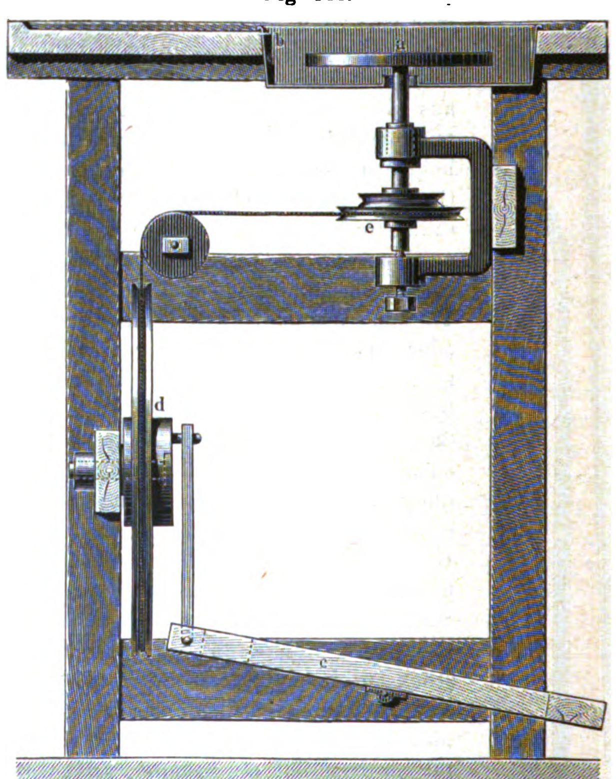
Schlämmapparat.
1/10 natürlicher Grösse.

Wichtig ist die Herstellung des Schleifmittels. Für den Anfang genügt der käufliche Schmirgel. Sobald aber die Fläche eben ist und es jetzt auf Glätte ankommt, ist derselbe unzureichend, selbst wenn er als feinster Schmirgel gekauft wird. Man muss sich das erforderliche Material selbst schlämmen und dazu benutzt man ebenso wie für das Polirroth, welches später gebraucht wird, den folgenden Apparat von Schoene. Derselbe besteht aus einem Schlämmtrichter aus Glas (Fig. 343) mit oben verengtem Halse und heberartig aufgebogenem Rohre in Verbindung mit der unteren Oeffnung *D*. In den Hals setzt man mittelst Kautschukstopfens die Z-förmige Röhre *JL*, welche an dem unteren Bogen *K* eine Oeffnung hat, während sich am aufgebogenen Schenkel *KL* eine Theilung befindet. In *G* wird aus einem Behälter oder aus der Wasserleitung Druckwasser zugeführt, dessen Menge und Druck durch einen Hahn bestimmt werden kann. Dasselbe treibt das im Schlämmrohr bis etwa zu *B* angehäufte Material aufwärts, nimmt das allerfeinste durch die Oeffnung *K* fort und sortirt das übrige so, dass das gröbste bei *D* liegen bleibt, das Mittelkorn bis *C* steht, das feinste bis *B* angehäuft bleibt. Man bewahrt sich etwa 10 Sorten verschieden feinen Schmirgels auf und wendet diese der Reihenfolge nach an. Man kann das zu schleifende Eisenstück an einen Holzgriff ankitten, jedoch lässt es sich auch recht gut mit der Hand allein lenken. Man bringt den Schmirgel mit Wasser angefeuchtet als Brei auf die Scheibe, setzt diese in Umdrehung und führt das Eisenstück von dem Centrum zur Peripherie derselben, dafür Sorge tragend, dass die Schleifrisse nicht parallel oder concentrisch laufen. Vor allen Dingen ist darauf zu achten, dass die Fläche vollkommen horizontal ausfällt und namentlich nicht etwa die Ränder abgerundet werden, so dass eine mehr oder weniger convexe Oberfläche entsteht. Man macht den Schmirgel sehr nass und bearbeitet das Stück bis zur Trocknung des Schmirgels.

Ist die Fläche so glatt geschliffen, als es die Schmirgelsorte, mit der gearbeitet worden war, gestattet, so wird die Scheibe abgewaschen. Das Becken unterhalb der Scheibe besitzt einen Abfluss, aus welchem das Wasser wieder in einen Schlämmapparat zur Wiedergewinnung des Schmirgels, der nachher durch Kochen mit verdünnter Salzsäure vom Eisen gereinigt werden kann, abgelassen wird.

Es kommt nun die nächste feinere Sorte Schmirgel auf die Scheibe, und der Vorgang wiederholt sich.

Fig. 344.



Schleifapparat.

Endlich erreicht man eine Fläche, welche zwar matt erscheint, aber vollkommen eben und rissfrei ist. Man betrachtet sie durch die Lupe, und auch vergrössert muss die Fläche die gleichen Erscheinungen bieten.

Zum Schleifen und Poliren benutzt man einen gegen Staub vollständig abgeschlossenen, hellen Raum. Oft vereitelt sonst ein im letzten Stadium des Schleifens auf die Schleifscheibe gerathendes Staubkörnchen alle aufgewendete Mühe.

Uebrigens schadet ein oder der andere noch vorhandene Schleifriss

nichts. Man kennt ihn leicht heraus und verwechselt ihn nicht mit wesentlichen Gefügerscheinungen.

Harte Eisensorten schleifen sich zwar langsamer, aber trotzdem leichter als weiche. Letztere müssen mit ganz geringem Drucke geschliffen werden, sonst verschmieren sich die Eisentheilchen gegen einander und man erhält keine politurfähige Oberfläche, auch ein falsches Bild des Gefüges.

Aus diesem Grunde könnte es sich da, wo zahlreiche Schliffe gleichartiger Eisensorten angefertigt werden, wohl empfehlen, mechanische Schleifvorrichtungen mit stellbarer Druckeinrichtung anzubringen; wo dagegen vielfach wechselnde Eisensorten geschliffen werden sollen, ist es zweckmässiger, Handarbeit zu benutzen.

Der Durchmesser der Schleifscheibe ist für Stückchen, welche wenige Quadratcentimeter Schleiffläche nicht überschreiten, auf 30 cm zu wählen; für grössere Stücke, z. B. Eisenbahnschienen, Radreifen, Profile, richtet sich der Durchmesser nach deren grösster Abmessung. Man setzt für solche Zwecke am besten besondere Scheiben auf.

Man überträgt in der Schleifanstalt der königl. Bergakademie in Berlin die Bewegung des Fusstrittes auf eine Welle mit einer 56 cm im Durchmesser haltenden Schnurscheibe, von dieser auf die 17 cm grosse Schnurscheibe der stehenden Welle (vergl. Fig. 344, S. 862).

B. Poliren.

Das Poliren geschieht mit Eisenoxyd (Polirroth). Auch für diese Arbeit genügen die käuflichen Polirmittel nicht. Das käufliche Eisenoxyd muss vielmehr wieder geschlämmt werden. Man wendet hier aber von vornherein nur das feinste Pulver an und verwerthet das gröbere beim Schleifen an Stelle des feineren Schmirgels.

Das Polirroth wird als mit Wasser angemachte Paste auf eine Spiegelglasscheibe oder noch besser auf eine Achatplatte aufgetragen, welche auf einem Tische befestigt ist. Weiche Unterlagen, namentlich Bleiplatten oder Pechstücke sind verwerflich[1]). Die Eisenprobe wird mit der Hand unter beständiger Drehung und unter Anwendung sehr gelinden Druckes hin und her bewegt. Auch hier ist darauf zu achten, dass die Ränder nicht bevorzugt werden.

Ein vollkommener Spiegelglanz ohne jede Streifung oder Kratzung muss hergestellt werden. Bei ganz weichen Eisensorten muss man sich mit ziemlichem Spiegelglanz zufrieden geben, aber nicht eher ruhen, bis das Höchste, was zu erlangen ist, erreicht war.

Den Schluss des Polirens bildet das Hervorrufen des Hochglanzes. Dies geschieht immer durch Trockenpoliren auf Glas oder Achat, also

[1]) Vergl. Stahl und Eisen 1892, S. 480.

möglichst harten Gegenständen. Andere, z. B. Martens[1]), wenden umgekehrt sehr weiches Leder, selbst ausgekochten Filz oder Blei an, aber diese weichen Mittel sind nicht gut. Blei z. B. drückt sich leicht in die Poren und ruft ganz ungewöhnliche Bilder hervor, welche natürlich kein Urtheil gestatten. Umgekehrt ist das Poliren mit harten Gegenständen, z. B. dem Polirstahle, bei hohem Drucke ebenso falsch, denn es werden, namentlich bei weichen Eisenarten, dadurch die hervortretenden Theile in die tiefer liegenden eingedrückt, so dass das Gefüge ebenfalls entstellt wird.

C. Erscheinungen nach dem Schleifen und Poliren.

Nach dem Schleifen und Poliren ist zwar der allgemeine Eindruck der vollkommen ebenen Fläche der eines Spiegels, aber dennoch treten bereits mit verschiedenem Glanze die einzelnen Gefügelemente, selbst ganze Gruppen von Gefügetheilen hervor, je nach der Härte. Die härteren Theile haben stets höheren Glanz, als die weicheren. Sehr weiche Theile, wie Grafit, schleifen sich sogar vertieft aus. Bei ungleichartigen Eisenarten, Meteoreisen, Nickelstahl, Manganstahl u. s. w., tritt bereits ein damastartiges Ansehen auf.

Für die Beobachtung unter sehr starken Vergrösserungen ist der polirte Schliff das einzige richtige Object[2]). Für geringere Vergrösserungen und zum Zwecke der Photographie macht sich dagegen eine weitere Behandlung nothwendig.

D. Aufbewahrung.

Das fertig polirte Eisenstück wird in der weiter unten angegebenen Weise gereinigt, getrocknet und in einem dicht schliessenden Gefässe aufbewahrt, in welchem gebrannter Kalk oder Phosphorsäureanhydrit den Zutritt von Feuchtigkeit unschädlich macht, bis es unter dem Mikroskop beobachtet werden kann.

II. Aetzen.

Die gleichmässige Farbe der polirten Schliffoberfläche würde im allgemeinen eine Unterscheidung der einzelnen Gefügetheile ausschliessen, wenn nicht trotzdem der verschiedene Glanz eine Unterscheidung der meisten Gefügelemente zuliesse; der Glanz ist verschieden wegen der verschiedenen Rauhigkeit der Oberflächen an den einzelnen Gefügeelementen, und weil beim Schleifen und Poliren die weichen Theile tiefer ausgearbeitet werden, infolge des Abrollens durch die kleinen Körnchen

[1]) Vergl. Stahl und Eisen 1890, S. 480.
[2]) Entgegenstehende Ansichten beruhen auf Irrthum, vergl. am vor. Orte.

des Schleifmittels; aber diese Verschiedenheit ist um so geringer, je besser und sorgfältiger die Schleifung und Polirung stattgefunden hatte; mithin ist zwar durch sorgfältige Herstellung der Schliffoberfläche ein Gewinn für die mikroskopische Beobachtung insofern erzielt, als alle Theile annähernd in eine mathematische Ebene verlegt sind, aber aus derselben Ursache ist die Unterscheidung und ganz besonders die Abbildung der Gefügetheile durch Photographie erschwert.

Durch das nachträgliche Aetzen ergiebt sich nun ein Mittel, die zuvörderst thunlichst in eine Ebene gebrachten sämmtlichen Gefügetheile mit verschiedener Rauhigkeit zu versehen, ohne sie im wesentlichen in ihrer gegenseitigen Höhenlage zu ändern.

Das Aetzen ist schon längst als ein Mittel bekannt gewesen, das Gefüge von Schweisseisen hervortreten zu lassen. Ganz besonders hat Kerpely [1]) sich dieses Mittels bedient, um Eisenbahnschienen zu prüfen. Aber bei allen diesen Untersuchungen ist eine nicht vollkommen polirte Fläche und eine Aetzung durch starke Säuren zur Verwendung gekommen. Erst Sorby hat auch hier den richtigen Weg vorgeschlagen, der vom Verfasser zu einer regelrechten Methode ausgebildet worden ist [2]).

Es darf indessen nicht geleugnet werden, dass auch die Art der Aetzung mit starker Säure für manche Zwecke noch heute ganz zweckdienlich ist, und sie soll daher zuvörderst beschrieben werden.

a) Aetzung mit starken Säuren.

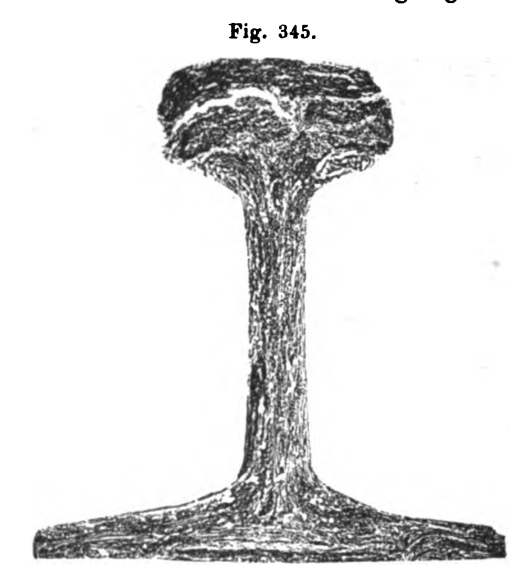
Eine gerade Querschnittsfläche eines Eisenstückes wird durch starke Aetzung derart angegriffen, dass die weichen, d. h. kohlenstoffärmeren Theile tiefer, die härteren Theile weniger tief ausgefressen werden. Oxyde, Schlacke und mit diesen, wenn auch noch so dünn ausgezogene Schweissnähte werden am stärksten angegriffen.

Kerpely schreibt diese letztere Erscheinung der Entkohlung der benachbarten Eisentheile zu, sie kann aber auch von dem Einfluss der galvanischen Einwirkung der Oxyde gegenüber dem metallischen Eisen abhängen.

Die zu ätzende Oberfläche wird einfach gerade gehobelt und glatt gefeilt (geschlichtet), mittelst einer scharfen Bürste mit Ammoniak gescheuert, mit reinem Wasser abgespült und 3 bis 4 mm tief in die Aetzflüssigkeit eingetaucht, welche hier am besten aus Königswasser besteht (1 Vol. rauchende Salpetersäure und 3 Vol. rohe Salzsäure). Das Stück liegt $^1/_4$ Stunde in der Flüssigkeit, wird dann mit ammoniakalischem Wasser gescheuert und wieder in die Säure gelegt. Dies wird von Viertel- zu Viertelstunde wiederholt, bis nach Verlauf von $2^1/_4$ bis

[1]) Ueber Eisenbahnschienen von Anton Ritter von Kerpely 1878. — [2]) Vergl. H. Wedding, Das Kleingefüge des Eisens (Burstert und Fürstenberg, Berlin) 1890.

Fig. 345.



Naturabdruck einer Schiene aus Schweisseisen.
$^4/_7$ natürl. Grösse.

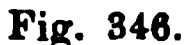
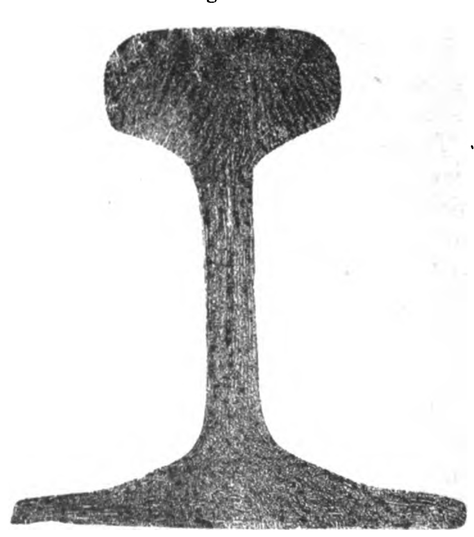


Fig. 346.



Naturabdruck einer Schiene aus Flusseisen.
$^4/_7$ natürl. Grösse.

4 Stunden die Aetzung so hervortritt, dass man das Stück zum Naturdruck benutzen kann.

Zu diesem Zwecke überfährt man das mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Benzin oder Ligroin gewaschene, dann mit Lappen, weichem Leder und schliesslich mit einem Pfropfen von vulkanisirtem Kautschuk getrocknete Stück mit Hülfe einer Lederrolle mit Buckdruckerschwärze und presst es gegen mässig befeuchtetes Papier.

Sollen die Proben dagegen aufbewahrt werden, so überzieht man sie mit einer Schicht von Kopallack in handwarmem Zustande durch Uebergiessen.

Der Naturabdruck einer Schiene aus Schweisseisen ist in Fig. 345, und einer solchen aus Flusseisen in Fig. 346 dargestellt.

b) Aetzung mit schwachen Säuren.

Zur Vorbereitung eines Eisenschliffes für die mikroskopische Prüfung genügt eine Aetzung mit starken Säuren nicht. Die Gefügetheile werden hierbei so heftig angegriffen, dass sowohl die entstehende Rauhigkeit der Oberfläche, als auch die verschiedene Tiefe der

angegriffenen Theile eine angemessene Vergrösserung verhindert. Erstens kann bei starker Vergrösserung das Object dem Mikroskope nicht genügend genähert werden, um das Eindringen des Auges in die tiefsten Theile zu gestatten, zweitens fehlt es an ausreichendem Lichte bei der Beobachtung, drittens können hoch und tief liegende Theile nicht zu gleicher Zeit betrachtet und Gesammtbilder des Gefüges daher nicht gewonnen werden.

Hier muss daher eine Aetzung mit schwachen Säuren zur Anwendung kommen.

Stärke der Säure. Die benutzten Säuren dürfen eine Verdünnung bis zu einem Tropfen in 1000 ccm Wasser erreichen, ja im allgemeinen kann als feststehend angesehen werden, dass die Aetzung um so besser gelingt, je verdünnter die Säure ist; aber man muss bei regelrechter Arbeit auch auf die Zeit Rücksicht nehmen, und dafür hat sich nach meinen zahlreichen Versuchen auf diesem Gebiete eine Verdünnung von 1 ccm Salzsäure auf 1000 ccm Wasser am besten bewährt.

Art der Säure. Zwar sind alle Säuren, welche Eisen angreifen, sowohl mineralische wie organische, brauchbar, aber keine hat sich als so zweckmässig bewiesen, wie Chlorwasserstoffsäure. Auch Schwefelsäure ist nicht so zweckmässig; sie giebt grössere Gasblasen als Salzsäure und unter Umständen Ausscheidungen von basischen Salzen.

Vorbereitung des Schliffes. Bevor der Schliff geätzt werden kann, muss er vollkommen gereinigt sein. Zuvörderst sitzen in seinen Poren noch Theile des Polirmittels (Polirroth). Man bringt ihn in einen Glasnapf, der mit Chloroform gefüllt ist, und wäscht ihn mit einem ganz weichen Haarpinsel unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche sorgfältig ab und aus, ihn mit einer Pincette nach allen Richtungen drehend.

Hierauf kommt er in die Waschbatterie. Dieselbe besteht aus sieben numerirten, mit breiten Hälsen und eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Flaschen. Es enthalten:

Nr. 1 eine Mischung von Chloroform und Alkohol im Verhältnisse von 1:1;
„ 2 Chloroform;
„ 3 Schwefeläther;
„ 4 Alkohol;
„ 5 eine Mischung von Alkohol und Wasser, im Verhältnisse von 1 : 3;
„ 6 ausgekochtes, destillirtes Wasser;
„ 7 die Aetzflüssigkeit (der Regel nach destillirtes, ausgekochtes Wasser mit 0,01 Proc. Salzsäure).

Beim Herausziehen aus dem Wasserbade Nr. 6 muss das Wasser in einer convexen Schicht das Eisen überdecken und beim Kippen gleich-

mässig ablaufen. Zeigen sich Lücken in der Flüssigkeitsschicht, so war nicht alles Fett vollkommen entfernt und das Plättchen muss noch einmal durch sämmtliche Bäder gezogen werden. Soll das Eisen im ungeätzten Zustande beobachtet und photographirt werden, so kommt es aus dem Wasserbade Nr. 6 zurück in die Alkoholbäder Nr. 5 und 4 und schliesslich auf wenige Augenblicke in das Aetherbad Nr. 3, worauf es beim Herausziehen an der Luft sofort trocknet.

Soll dagegen das Stück geätzt werden, so kommt es aus dem Wasserbade sofort in das Aetzbad. Nach Vollendung des Aetzens geht es in das Wasserbad zurück, bleibt dort ziemlich lange, um dann erst in das Alkohol- und Aetherbad behufs Trocknung zu kommen.

Zur Uebertragung von einem Waschgefäss in das andere und zum Auf- und Abbewegen in demselben, was niemals versäumt werden sollte, dient ein vor dem jedesmaligen Gebrauche gut auszuglühendes Eisendrahtnetz mit einem Bügel, zur Uebertragung in das Säurebad und zurück auf das Drahtnetz eine Zange mit Platinspitzen.

Schild hat zahlreiche Versuche mit verschiedenen Aetzmitteln gemacht, ist aber, wie der Verfasser, im allgemeinen auf die Salzsäure zurückgekommen [1]).

Er macht folgende Angaben darüber:

1. Salz- oder Salpetersäure.

Beide Säuren sind in der Verdünnung von 1 : 5000 anzuwenden; sie eignen sich zum Anätzen von Stahl, Schmiedeisen und fast allen Roheisensorten. Bei der Einwirkung der Säuren muss Erwärmung vermieden werden. Die Anwendung der Schwefelsäure zum Aetzen ist nicht zu empfehlen.

2. Tannin.

Wo man sich von der Anwesenheit freien Eisens überzeugen will, kann man sich der Tanninsäure zum Aetzen bedienen. Man wendet sie in einer Verdünnung von 1 : 10000 an. Die Resultate, welche man erhält, sind sehr zufriedenstellend.

3. Kalilauge.

Zum Ausätzen der Kohlenstoffeisenverbindungen bedient man sich kochender concentrirter Kalilauge. Man muss den zu ätzenden Schliff sehr kurze Zeit dem Aetzmittel aussetzen, dann reinigen, dann wieder

[1]) Nach handschriftlichen Mittheilungen.



einen Augenblick ätzen u. s. f. Die Aetzung mit Kalilauge ist beschwerlich, unsicher und giebt wenig gute Resultate.

4. Flusssäure.

Ferrosilicium und andere siliciumreiche Eisensorten kann man, um das Silicium stärker als die anderen Bestandtheile auszuätzen, in einer Bleischale mit Flusssäure (35,35 procentige, in Verdünnung 1:10000) behandeln. Die Aetzung ist öfter in kleinen Zeiträumen mit stets folgender sorgfältiger Reinigung vorzunehmen. Die Resultate sind wenig befriedigend und das Arbeiten mit Flusssäure beansprucht neben grosser Vorsicht und Sorgfalt viel Uebung.

5. Jod.

Mit gutem Erfolge kann man sich zum Aetzen in solchen Fällen, wo Grafitausscheidungen gut sichtbar gemacht werden sollen, einer Jodlösung in der Verdünnung von 1:1000 bedienen. Weniger vortheilhaft ist die Anwendung von

6. Kupferammoniumchlorid

für diesen Zweck, weil man in diesem Falle mit ziemlich hartem Pinsel reinigen muss und dann vorspringende Theile, z. B. in grafithaltigem Eisen die Grafitblättchen, leicht beschädigt. Besser thut man, die mit dem letztgenannten Reagenz behandelten Schliffe in sehr verdünnter Salzsäure nachzuwaschen.

7. Eisenchlorid.

Durch Aetzen mit einer Lösung von Eisenchlorid (neutral, Verdünnung 1 : 750) erhält man stets gute Ergebnisse, wo es sich um Aetzen gehärteter Stahle handelt. Bei Anwendung noch grösserer Verdünnungen erhält man aber sehr leicht Niederschläge von Eisenoxychloriden, welche den Schliff unbrauchbar machen. Die Zeit der Aetzung ist hierbei sehr verschieden, je nach der Art des Eisens.

8. Salzsäure und Aether.

Beachtung verdient[1]) die Benutzung einer Aetzflüssigkeit von Salzsäure und Aether, gleichzeitig oder nach einander und in verschiedenen

[1]) Nach des Verfassers Erfahrungen.

Verhältnissen. Der Schliff muss hierbei auf einem Platinnetze auf- und abbewegt werden und durch einen elastischen Verschluss am Stile des Platinnetzes vor Luftzutritt gesichert sein.

III. Anlassen.

Nach dem Aetzen soll der Spiegelglanz im ganzen noch erhalten sein, aber die Oberflächen der einzelnen Gefügetheile haben sich gegen einander etwas verschoben, sind auch wohl von verschiedener Rauhigkeit geworden. Beides und drittens die verschiedene chemische Zusammensetzung bewirken eine verschiedene Oxydationsfähigkeit.

Man erhitzt zur Hervorrufung dieser Oxydation das Eisen in einem Luftbade bis zum Anlaufen.

Für den Fall, dass eine Erhitzung bis zu diesem Grade das Kleingefüge des Eisens nicht ändert, ist das Anlassen unbedenklich, für den Fall aber, dass eine Aederung eintritt, kann das durch das Anlassen erhaltene Bild eine vollkommen falsche Vorstellung von dem ursprünglichen Gefüge des Eisens geben. Es werden z. B. in einem gehärteten Stahle Carbidknoten ausgeschieden und sichtbar, in einem weissen Roheisen kommt Temperkohle zum Vorschein und dergleichen mehr.

Zum Erhitzen bedient man sich eines doppelten Luftbades. Ein geräumiger eiserner Topf kommt zuvörderst über die ausreichend starke Wärmequelle (Gasflamme); dieser Topf wird mit einer Porzellanschale bedeckt, welche mit Ausguss versehen ist; diese endlich erhält als Deckel eine Glasschale mit Durchbohrung für ein Thermometer. Durch den Ausguss strömt genügend Luft ein, um die Oxydation hervorzurufen.

In die Porzellanschale wird mit der Platinpincette die vollkommen trockne Eisenprobe gelegt; die Glasscheibe wird aufgedeckt und das Thermometer eingehängt. Man richtet, um mit dem Anlassen auch andere Versuche, z. B. die Feststellung kritischer Punkte, verbinden zu können, zweckmässig das Luftbad so ein, dass seine Temperatur in bestimmten Zeitabschnitten gleichmässig steigt, z. B. in einer Secunde um 1° oder 5° C. Die Thermometerkugel lässt man an der Seitenkante der Eisenprobe anliegen.

Der Regel nach ist die zweckmässigste Anlauftemperatur 210°, weil dann die gelbe Anlauffarbe eintritt, wenn in der angegebenen Weise erhitzt wird. Indessen ist es sicherer, wenn die Temperatur bis auf etwa 200° C. gebracht und dann das Auge allein zu Hülfe genommen wird. Sobald die gelbe Anlauffarbe die polirte Fläche überzieht, hört man auf, da infolge des Nachlaufens doch die leichter oxydirbaren Theile dann schon gild, roth und veilfarben ausfallen.

Oft sind zwar blaue Farben sehr günstig zur deutlichen Erkennung einzelner Gefügetheile, aber sie sind zu lichtschwach für Beobachtung und Abbildung.

Man darf niemals vergessen, dass die Anlauffarben nur Unterschiede angeben, nicht aber selbst kennzeichnend sind. So kann z. B. ein Schliff, dessen Grundmasse gelb ist, während die ausgeschiedenen Mangankörper gild erscheinen, durch etwas weiter getriebenes Anlaufen in der Grundmasse roth, in den Mangankörpern veil oder blau erscheinen.

IV. Beobachtung.

Die polirten, oder die polirten und geätzten, oder die polirten, geätzten und angelassenen Schliffe werden unter dem Mikroskope beobachtet.

Das Mikroskop muss dazu mit einem stellbaren Tische versehen sein, damit das Licht schräg auffallen und parallel zur Axe des Mikroskops zurückgeworfen werden kann.

Ein Mikroskop mit Kugelgelenken und halbkugelförmiger Schale als Tisch eignet sich hierfür sehr gut.

Man sieht bei der Schrägstellung des Schliffes allerdings stets nur einen Streifen klar; das Auge gewöhnt sich zwar bald, das Gesammtbild beim Stellen des Mikroskopes aufzufassen, aber für den Praktiker, der nur ab und zu Gelegenheit findet, derartige Beobachtungen zu machen, ist eine senkrechte Stellung und Beleuchtung nützlicher.

Es ist wichtig, überzeugt zu sein, dass die Erscheinungen des Kleingefüges, welche in dem ersten Buche geschildert sind, durch das Aetzen und Anlassen nur verstärkt und deutlicher gemacht, nicht aber verändert werden, es sei denn, dass durch das Anlassen sich das Gefüge thatsächlich ändere, wie bei dem gehärteten Stahle, manchem weissen Roheisen u. s. w. Zahlreiche Untersuchungen haben das gezeigt.

Die folgenden Abbildungen beweisen dies dem Leser.

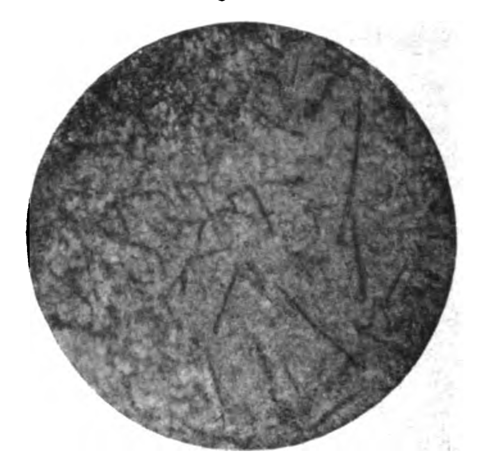
Fig. 347 (S. 872) stellt ein Stück Roheisen im polirten, aber ungeätzten und unangelassenen Zustande, Fig. 348 (S. 872) dieselbe Stelle ungeätzt, aber angelassen, Fig. 349 (S. 873) dieselbe Stelle geätzt, Fig. 350 (S. 873) dieselbe Stelle geätzt und angelassen dar. Man sieht, dass kein weiterer Unterschied, als der der Deutlichkeit obwaltet.

V. Abbildung.

Die Versuche, das Gefüge des Eisens durch unmittelbaren Abdruck wiederzugeben, lassen sich nur bei starker Aetzung durchführen. Die Fig. 345 und 346 (S. 866) zeigten solche unmittelbaren Abdrücke von Eisenbahnschienen.

Diese Bilder stellen indessen nicht das eigentliche Kleingefüge dar, sondern nur die Gruppirung der Krystalle.

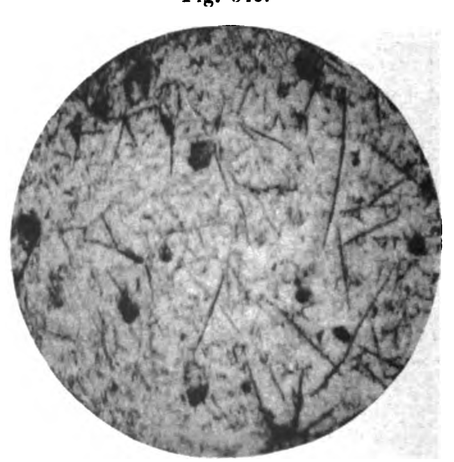
Fig. 347.



Polirt.

Bei polirten Schliffen, auch wenn sie geätzt und angelassen sind, ist dieses Verfahren nicht anwendbar.

Fig. 348.

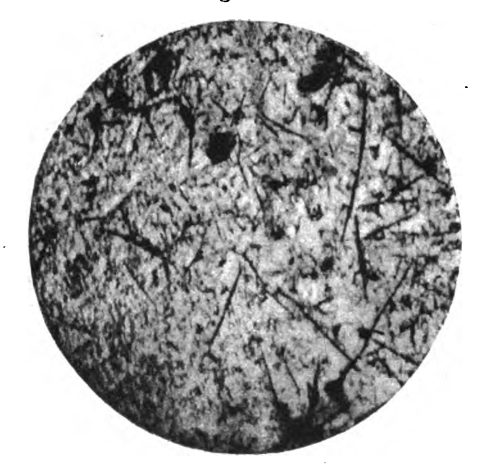


Polirt und angelassen.

Man hat versucht, durch das Zeichenprisma die kennzeichnenden Linien des mikroskopischen Bildes wiederzugeben, aber es tritt hierbei zu sehr die persönliche Anschauung in den Vordergrund, auch genügt

der Bleistift nicht zur Wiedergabe der Feinheiten des Bildes (vgl. z. B. die schematischen Bilder auf S. 188 und 197).

Fig. 349.



Polirt und geätzt.

Es bleibt daher nur die Photographie übrig, und diese wird unabweislich nothwendig, wenn man die Bilder desselben Schliffes im polirten,

Fig. 350.



Polirt, geätzt und angelassen.

geätzten und angelassenen Zustande oder in verschiedenen Tiefen der Aetzung vergleichen will.

Eine sehr grosse Schwierigkeit, brauchbare Photographien zu er-

halten, entstand anfänglich dadurch, dass es nicht gelang, den Schliff senkrecht, d. h. parallel zur Axe des Mikroskops zu beleuchten, bis es dem Verfasser möglich wurde, diese Schwierigkeit zu überwinden.

Die Beleuchtung wird jetzt durch eine planparallele Glasplatte ausgeführt, welche unter 45° zwischen Mikroskop-Objectiv und Object oder, was bei starker Vergrösserung nöthig ist, zwischen die Linsen selbst eingeschaltet wird.

Der in der Bergakademie zu Berlin befindliche Apparat ist allmählich nach den auf seine Erfahrungen gegründeten Angaben des Verfassers aufgebaut worden. Er würde sich heutigen Tages erheblich vereinfacht darstellen lassen.

Der ganze Apparat, der in Fig. 351 und Fig. 352 (Seite 876) abgebildet ist, befindet sich auf einem sehr fest zusammengefügten vierfüssigen, auf Rollen laufenden Tische A, welcher eine leichte Veränderung des Standortes gestattet, ohne dass dabei eine Verrückung der eingestellten Vorrichtungen zu fürchten wäre.

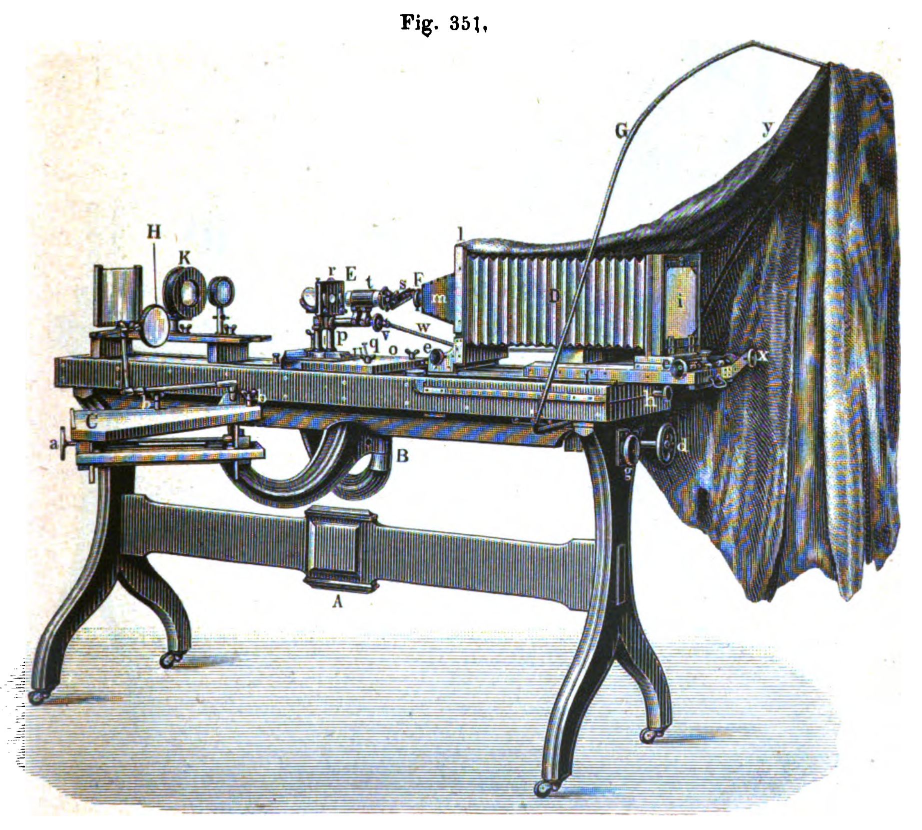
An demselben ist mit einem kräftigen eisernen Arme, welcher um ein Scharnier B drehbar ist, der ursprünglich als Träger der Lichtquelle bestimmte Tisch C befestigt. Die Platte des Tisches ist durch Drehung der Getriebewelle mittelst des Handrades a parallel auf- und abwärts stellbar. Die abgeschrägten Kanten der Platte gestatten einen möglichst grossen Ausschlag bei der Drehung. Für besondere Stellungen der Lichtquelle kann noch eine zweite Platte mittelst der Flügelschrauben bb befestigt werden. Der ganze Beleuchtungstisch lässt sich durch das Handrad d bequem vom Platze des Beobachters aus um das Scharnier B drehen.

Auf dem Apparatentische ist zuvörderst die Kammer D angebracht. Sie ist so eingerichtet, dass die Falten des Leders in keiner Stellung den inneren Raum verengen und etwa den durchgehenden Lichtkegel unterbrechen können. Stellbar ist an demselben sowohl die Vorder- wie die Hinterplatte in der Längsrichtung parallel zu sich selber. Hierzu dienen die Handrädchen e und e'. Eine Ausziehplatte f gestattet die weitere Verlängerung der Kammer. Ferner ist die ganze Kammer senkrecht auf- und abstellbar. Hierzu dient das Handrädchen g. Sodann kann sie parallel zu ihrer Längsaxe seitwärts verschoben werden. Diese Bewegung wird durch Drehung des Handrädchens h vermittelt. Endlich ist die matte Platte i, welche im übrigen, wie bei jedem photographischen Apparat, mit dem Rahmen für die Aufnahme der lichtempfindlichen Platte verbunden und im Scharniere aufklappbar ist, um ihre verticale Axe drehbar. Diese Schrägstellung wird durch Drehung des Rädchens k vermittelt.

An der Vorderplatte der Kammer l wird entweder das an einem pyramidal zulaufenden Kasten m befindliche Objectiv oder das in nachstehender Ansicht (Fig. 352, S. 876) gleichzeitig lose mit abgebildete conische Faltenstück n ohne Linse angebracht.

Der zweite auf dem Apparatentische befindliche Theil ist der Object- und Mikroskopträger *E*. Die Grundplatte *o* desselben ist in verschiedenen Entfernungen von der Kammer durch Flügelschrauben zu befestigen. Mit ihr ist unverrückbar der Ständer *p* verbunden. Einige Oeffnungen in derselben gestatten noch die bequeme und handliche Aufbewahrung der zur Drehung und Feststellung der Objecte nöthigen Schraubenhalter und Schlüssel (*q*).

Fig. 351.

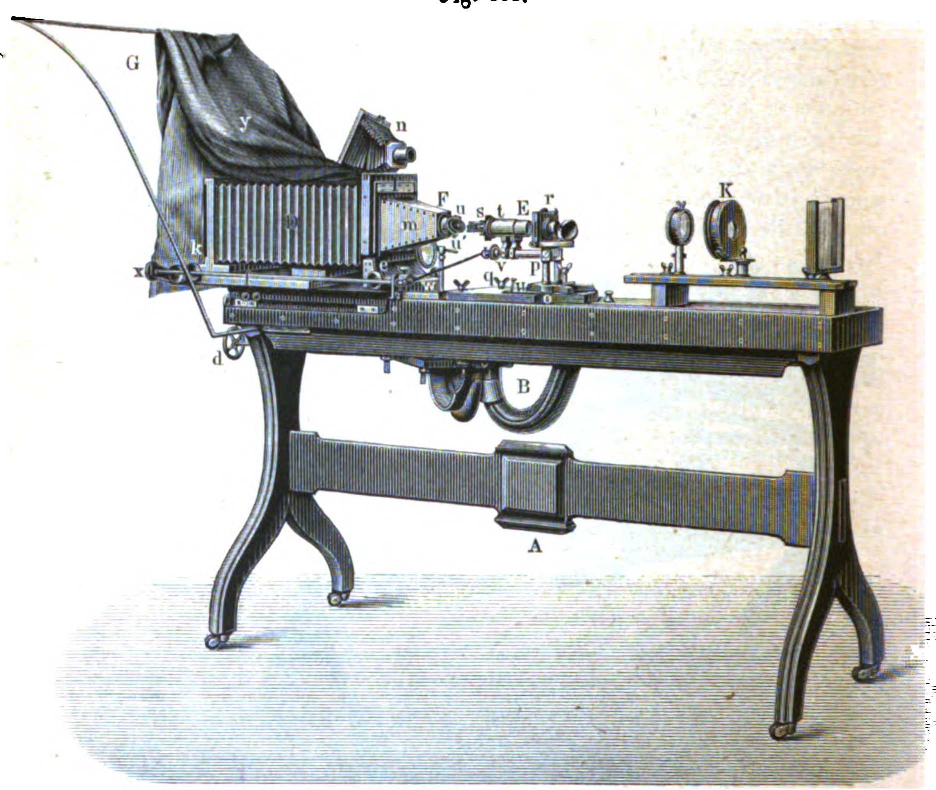


Mikrophotographischer Apparat.

Der Ständer trägt den Mikroskoptisch *r*. Dieser besteht aus zwei quadratischen Platten, deren eine um ein verticales Scharnier drehbar ist und sich vermittelst eines getheilten Bügels in genau bestimmbare Winkel bringen lässt. Er dient dazu, die für die beste Beleuchtung und Farbenspiegelung günstigsten Winkel zu ermitteln. Diese Platte wird entfernt und durch den Stellapparat *s* ersetzt, wenn mit dem Mikroskop gearbeitet werden soll. Dieses letztere, ein Klappmikroskop, welches nach Einstellung in verticaler Richtung ohne Aenderung der Sehweite

eine Umstellung in horizontaler Richtung gestattet, wird dann in die Hülse *t*, welche mit dem Ständer *p* durch horizontale Scharniere verbunden ist, eingelegt, das zur vorhergehenden Einstellung benutzte Ocular wird entfernt und die Mündung des Faltenconus *n* in das Mikroskoprohr eingeschoben, um eine dem Tageslicht unzugängliche Verbindung mit der Kammer herzustellen.

Fig. 352.



Mikrophotographischer Apparat.

Wird dagegen mit dem Steinheilobjectiv aufgenommen, so bleibt der Mikroskoptisch unbenutzt. Es wird dann die einfache Mikroskoprohrhülse *t* als Halter für den Stellapparat verwendet.

Dieser letztere gestattet erstens eine Drehung des Objectivtischchens, an welches das Object mit Schrauben und Klemmen befestigt wird, um seine Horizontalaxe, zweitens eine Schrägstellung des Tischchens um die Verticale, drittens eine Drehung um die mittlere Horizontale, viertens eine verticale Auf- und Abstellung. Eine Horizontalverschiebung, welche

man noch vermissen könnte, ist im vorliegenden Falle nicht nöthig, da sich die Kammer seitlich verschieben lässt.

Die Feinstellung des Objectes geschieht in der Horizontalaxe durch eine feine Schraube *v*, welche vom Sitze des Beobachters aus mittelst des durch Universalgelenk *w* mit ihr verbundenen Handrädchens *x* bewegt werden kann.

An der Objectivhülse oder an dem Mikroskopobjectiv ist der Spiegelapparat *F* angebracht. Der Spiegel, welcher jetzt ganz unbelegt ist, lässt sich vermittelst eines die Objecthülse umschliessenden Ringes drehen und ferner um zwei Zapfen, die in den Armen *u* und *u'* laufen, in beliebigem Winkel einstellen.

Schliesslich ist der Apparatentisch mit dem Gestell *G* ausgerüstet, welcher das Decktuch *y* trägt, unter dem der Beobachter, vor Tageslicht geschützt, mit beiden Händen frei arbeiten kann.

Wenn mit Lichtconcentrationslinse *H* gearbeitet werden soll — der Regel nach ist dieselbe mit der Lampe verbunden —, so wird diese am Beleuchtungstisch *C*, an dem sie nach allen Richtungen hin verschiebbar ist, angebracht.

Der der Vollständigkeit wegen abgebildete Theil *K* des Apparates dient zur Aufnahme von Dünnschliffen bei durchfallendem Licht und kommt für die Eisenschliffe nicht zur Anwendung.

Die später eingerichtete Vervollkommnung des Apparates mit rechtwinkelig zur Mikroskopaxe gestellter Lampe bedarf noch einer Begründung. Ein Vorschlag des Professors Vogel, das Bild des ganzen schräg eingestellten Schliffes durch umgekehrte Schrägstellung der lichtempfindlichen Platte klar zu bekommen, liess sich wegen des zu grossen Winkels nicht in dem erhofften Maasse verwirklichen.

Die Benutzung eines ringförmigen Spiegels führte ebenfalls zu keinem guten Ergebnisse.

Bei schräger Beleuchtung gaben aber schon ganz geringe Abweichungen von der Verticalen sehr erhebliche Schattenwirkungen. Daher liess sich auch mit dieser, anfangs stets gebrauchten Einrichtung selbst bei äusserst feiner Einstellung des Winkels nicht arbeiten, es sei denn, dass man für einzelne Fälle absichtlich schräge Beleuchtung zur Hervorrufung von Schatten durch die hervortretenden Stellen wünschte (vergl. Fig. 170, S. 198).

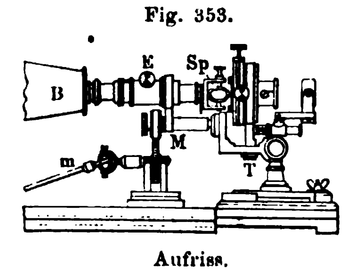
Um nun parallele Lichtstrahlen zur Mikroskopaxe, d. h. eine senkrechte Beleuchtung des Objectes herbeizuführen, ist schliesslich eine dünne, planparallel geschliffene Scheibe benutzt worden. Die Gesammtanordnung ist durch die beiden folgenden Fig. 353 und 354 (a. f. S.) im Auf- und Grundriss dargestellt.

B ist das Verbindungsstück zwischen Camera und Mikroskop *M*; an die Stelle des letzteren kann auch direct das Objectiv-Linsensystem treten, eine Einrichtung, welche sich bei wiederholten Aufnahmen ähnlicher Gegenstände besonders empfiehlt. Mit *E* ist die grobe, vom Assi-

stenten zu handhabende, mit *m* die feine, vom Beobachter zu leitende Einstellungsvorrichtung bezeichnet.

L ist der eiserne Lampenkasten, in welchem sich vorn die Beleuchtungslinse, innen ein Zirkonbrenner befindet, der Leuchtgas durch den Schlauch *N* und Sauerstoff aus dem Gasbehälter *G* erhält, welcher neuerdings durch eine mit Reducirventil versehene Flasche mit comprimirtem Sauerstoff ersetzt ist.

Fig. 353.

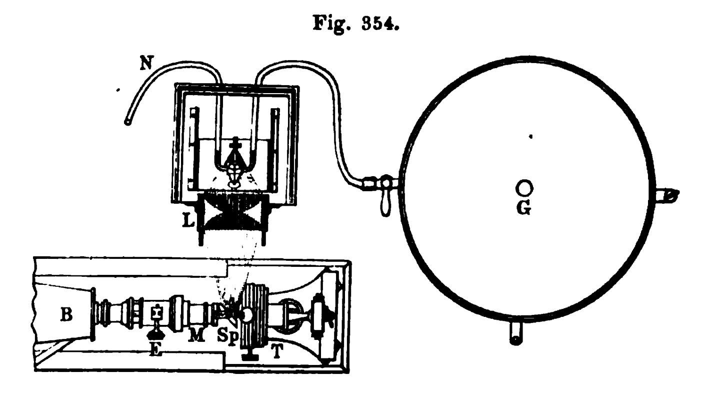


Aufriss.

Sp ist der Spiegel. Dieser besteht aus einem u n b e l e g t e n, planparallelen Glase, welches unter einem Winkel von 45° sowohl zur Ebene des Eisenschliffes, als zur Mikroskopaxe geneigt ist. Er ist an zwei Axen drehbar an einem Ringe befestigt, welcher das Objectiv des Mikroskopes umgreift und um dieses drehbar ist, so dass jede Stellung im Raume erreichbar wird.

Die Einstellung ist stets schwierig und erfordert vielfache Beugungen des Objectes, selbst wenn der Lichtkegel die richtige Stellung hat, weil

Fig. 354.



Beleuchtung, Grundriss.

es (der Herstellungskosten wegen) unthunlich ist, die Eisenschliffe immer mit zwei g e n a u parallelen Flächen herzustellen. Schon geringfügige Abweichungen von der richtigen Lage geben aber schlecht beleuchtete Bilder.

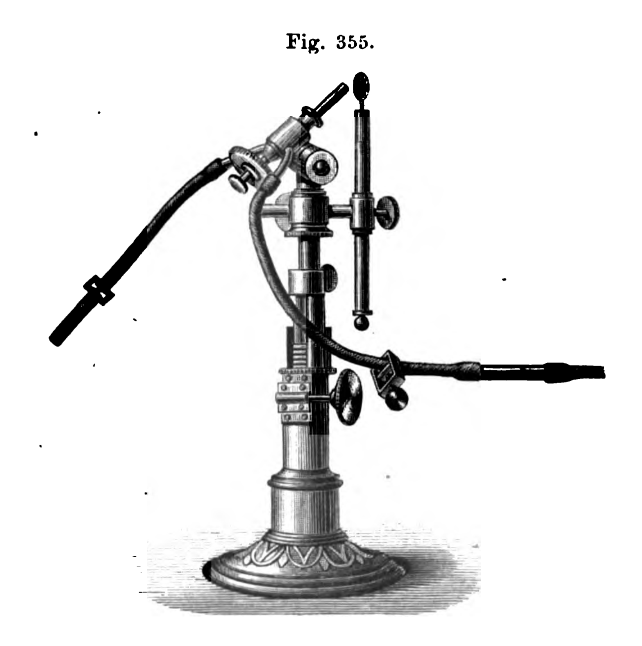
Es empfiehlt sich deshalb, beim Anfange des Arbeitens einen Ständer zu benutzen, welcher eine vertical herabhängende planparallele Glasplatte trägt, auf deren Rückseite ein schwaches, mit deutlichen Schriftzeichen versehenes Papierstückchen angeklebt ist. Zuerst wird diese Glasplatte an Stelle des Objectes eingestellt, was sehr leicht ist; sodann erst wird durch die oben beschriebenen Stellvorrichtungen die zu beobachtende

Seite des Eisenschliffes thunlichst genau gegen die Aussenseite der Glasplatte angestellt. Wird jetzt letztere entfernt, so bedarf es der Regel nach nur noch ganz geringfügiger Nachstellungen, um ein klares, gut beleuchtetes Bild auf der matten Glasplatte zu erhalten.

Das nach Prof. Linnemann von Fr. Schmidt und Haensch in Berlin construirte Zirkonlicht ist in Fig. 355 und Fig. 356 (S. 880) in Ansicht und Durchschnitt dargestellt; Fig. 357 (S. 880) zeigt die Skizze der ganzen Lampe.

In *a* (Fig. 356, a. f. S.) strömt Leuchtgas ein, tritt in den hohlen Raum der Düse und umkreist den durchbohrten Cylinder *D*, welcher

Fig. 355.



Zirkonlicht, Ansicht.

durch die Schraube *c* verstellbar ist. In *b* tritt Sauerstoff unter vielmal höherem Drucke, wie das Leuchtgas, durch vier Löcher in das Innere der Schraube und entweicht aus der capillaren Durchbohrung *D* derselben. Mittelst *c* lässt sich die Leuchtgas-, mittelst *d* die Sauerstoffmenge regeln.

Das in Platin gefasste Plättchen *z* (Fig. 357, a. f. S.), dessen Glühen die Beleuchtung hervorruft, besteht aus Zirkonerde, die mit etwas Magnesia plastischer und haltbarer gemacht ist.

Wichtig ist die richtige Einstellung der Lampe in der Art, dass der Lichtkegel, welcher von dem Spiegel und dem Eisenschliffe reflectirt wird, mit seiner Spitze in das Linsensystem des Mikroskopes fällt, nicht aber auf die Objectoberfläche.

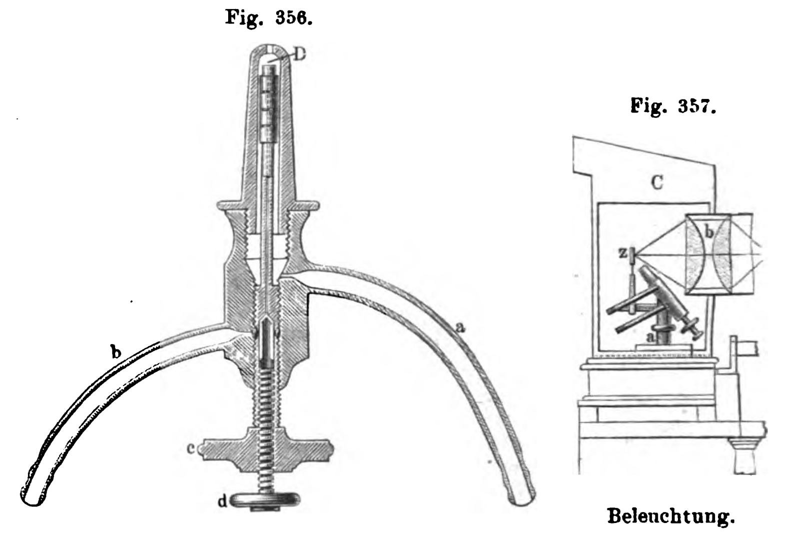
Für sehr bedeutende Vergrösserungen, bei welchen die Einschaltung des Spiegels zwischen Linsensystem und Object unmöglich ist, wird der Spiegel in ersteres hineinverlegt.

Zirkonlicht hat sich von allen Beleuchtungsmitteln, unter denen besonders Petroleum und Magnesium in vielen Formen versucht sind, am besten bewährt. Namentlich ist es jetzt, nachdem man bequem gepressten Sauerstoff in Behältern kaufen kann, leicht, die Beleuchtung regelmässig zu unterhalten.

In Fig. 358 ist derjenige Apparat schematisch abgebildet, welcher jetzt für Eisenhüttenwerke (von Schmidt und Haensch) angefertigt zu werden pflegt. *a* ist darin der Objectträger, *Sp* der unbelegte Spiegel,

Fig. 356.

Fig. 357.



Zirkonlicht, Durchschnitt.

Beleuchtung.

M das Mikroskop, *B* das Verbindungsstück, *c* eine zur Vergrösserung in geringem Maasse dienende Lupe, *C* die Camera und *b* die matte Scheibe.

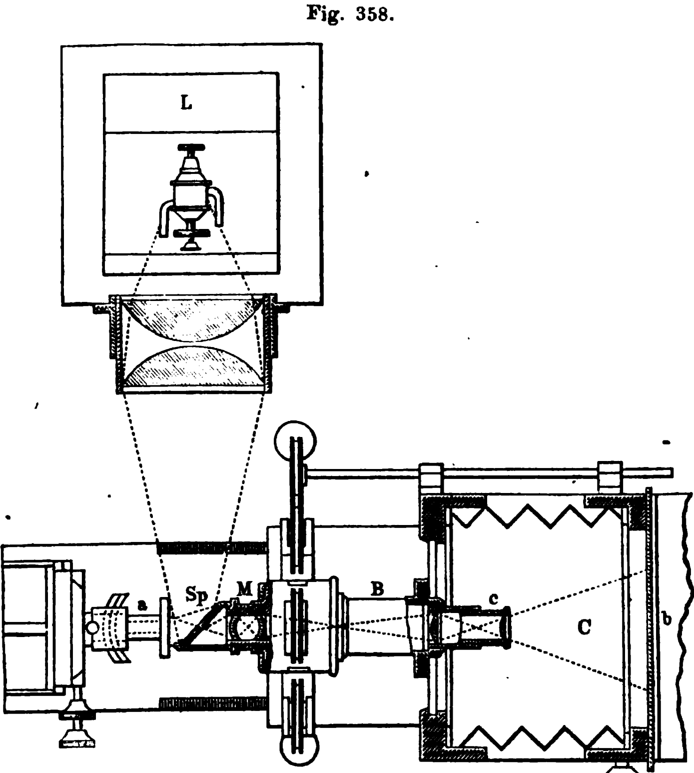
Immerhin ist die Herstellung der Photographie keine leichte Sache. Die genaue Einstellung der Ebene des Schliffes senkrecht zur Mikroskopaxe, eine solche Beleuchtung, dass die ganze Ebene gleich hell ist, was nur dadurch zu erreichen ist, dass der Lichtkegel nicht mit seiner Spitze, sondern mit einer nach der Basis zuliegenden Fläche auf die Ebene des Schliffes auffällt, sind oft recht zeitraubende Arbeiten. Natürlich muss der Schliff vorher genau beobachtet und gekannt sein, um auch die für die Abbildung geeigneten Theile desselben vor das Gesichtsfeld zu führen.

Auf der matten Glasscheibe beobachtet man zuerst das Bild im allgemeinen mit blossem Auge, danach durch die Lupe. Da optische und chemische Bildebenen nicht vollkommen zusammenfallen, so wird

behufs genauer Einstellung in die letztere eine Lupe angewandt, welche durch Vorversuche entsprechend eingestellt ist.

Diese Einrichtungen, welche sich jetzt leicht von irgend einer optischen Werkstätte in der angegebenen Art und in einer für die Hüttenpraxis ausreichenden Vollkommenheit beziehen lassen, können für wissenschaftliche Versuche noch erheblich vervollkommnet werden,

Fig. 358.



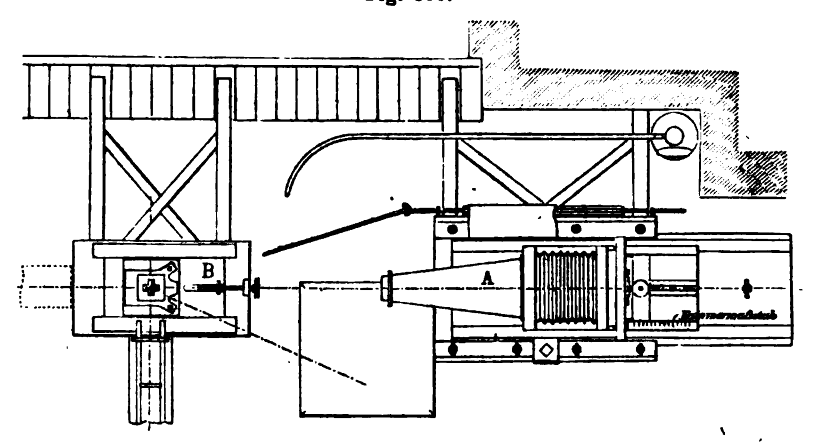
Mikrophotographischer Apparat.

nicht nur in Bezug auf die Ausrüstung mit Linsen, sondern auch in Bezug auf die Aufstellung.

So besitzt die Königl. mechanische technische Versuchsanstalt in Charlottenburg einen Apparat, welcher die Einstellung des Eisenschliffes, sowie die der Lichtquelle so genau gestattet, als dies irgend erreichbar ist, namentlich weil er, wie die nachstehenden Fig. 359 und 360 (a. f. S.) in Grundriss und Aufriss zeigen, die photographische Kammer *A* von dem Objectträger *B* und der Beleuchtungsvorrichtung ganz getrennt aufgestellt enthält.

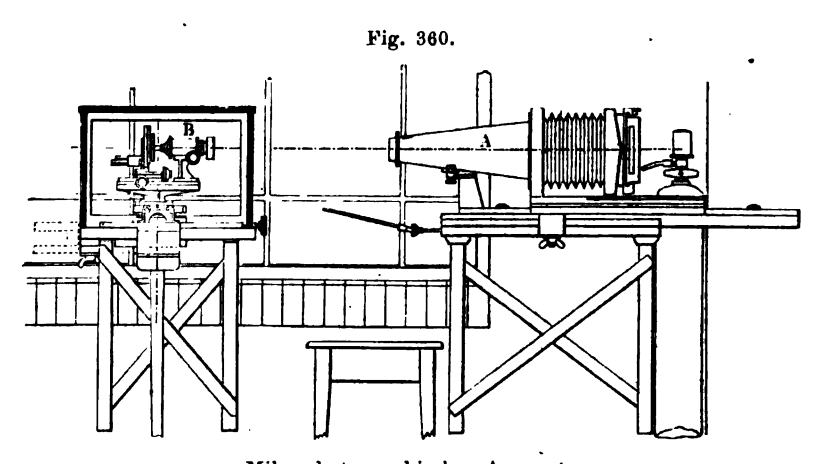
Der Apparat ist auf die vom Verfasser erfundenen und zuerst angewandten Einrichtungen gegründet, aber nicht unerheblich vervollkommnet, dafür indessen auch für den Privatgebrauch der Eisenhüttenlaboratorien der Regel nach zu kostspielig. Er ist genau beschrieben in den Mittheilungen aus den Königl. Versuchsanstalten 1891, Heft 6.

Fig. 359.



Mikrophotographischer Apparat.

Fig. 360.



Mikrophotographischer Apparat.

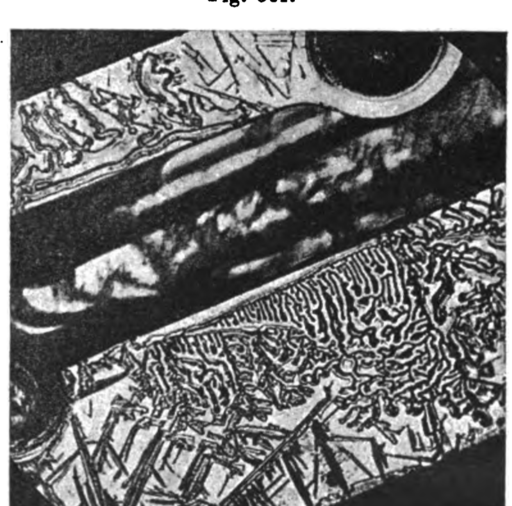
Aufnahme. Die Aufnahme erfolgt bei farbig angelassenen Schliffen auf den von Prof. Vogel erfundenen und dem Verfasser für den vorliegenden Zweck zuerst vorgeschlagenen farbenempfindlichen (mit Erythrosinsiber getränkten) Platten. Diese empfehlen sich auch oft bei unangelassenen Schliffen, da sie die Abtönungen der einfachen Eisenfarbe besser wiedergeben.

Das Photogramm ist ein Negativ. Es kann unmittelbar oder nach Umwandlung in ein Glaspositiv im Scioptikon benutzt oder zum Vergleiche mit anderen Bildern aufbewahrt, oder es können danach Papierbilder hergestellt werden.

Die günstigste Vergrösserung zu Vergleichen ist die von 15 : 1, jedoch lassen sich ohne Schwierigkeiten auch erheblich stärkere Vergrösserungen herstellen, wie die (linear) 400fache Vergrösserung von Spiegeleisen (nach den Mittheilungen aus den Königl. Versuchsanstalten 1891, Tafel VI), Fig. 361, zeigt.

Weitere Fortschritte lassen sich dadurch in Aussicht stellen, dass ein feinkörniges, sogenanntes kornloses, licht- und farbenempfindliches

Fig. 361.



Spiegeleisen 400 : 1.

Material für die Platten benutzt wird, welches man zur unmittelbaren Photographie in natürlicher Grösse oder geringer Vergrösserung verwendet, um dann das Photogramm selbst zu vergrössern. Jedoch bedarf es hierzu noch weiterer Vervollkommnung der lichtempfindlichen Platten. Die Fig. 362 (S. 884) zeigt die (linear) tausendfache Vergrösserung von Grafitschuppen im grauen Roheisen [demselben, welches in Fig. 347 bis 350 (S. 872 und 873) im Maassstabe von 15 : 1 abgebildet war] nach dieser Methode. Man ersieht, dass die bei schwächerer Vergrösserung anscheinend zusammenhängenden Grafitlinien bei stärkerer Vergrösserung in einzelne Schuppen zerfallen.

Noch mehr als die photographische Aufnahme ist die Vervielfätigung der Photogramme und namentlich die Uebertragung durch Druck erschwert.

Die z. B. Seite 196 dargestellten Bilder sind, wie man leicht durch das Vergrösserungsglas erkennen kann, durch Druck mittelst eines feinen Liniennetzes hergestellt. Vollkommener geben Photolithographien das

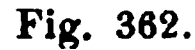
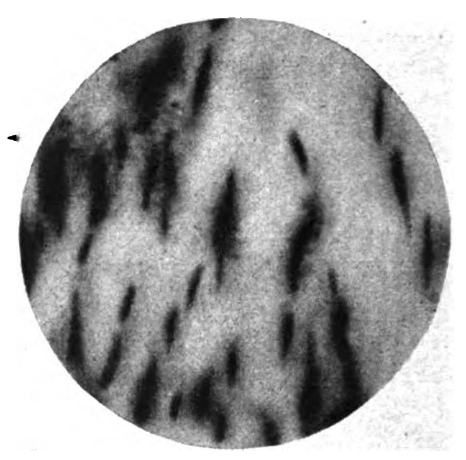


Fig. 362.



Grafitschuppen in grauem Roheisen (1000 : 1).

Bild wieder (vergl. z. B. das Gefüge der Schienenköpfe in Stahl und Eisen 1891, Taf. XXII), während das vollkommenste, aber auch kostspieligste Bild die eigentliche Photographie in einzelnen Wiedergaben gewährt [1]).

---

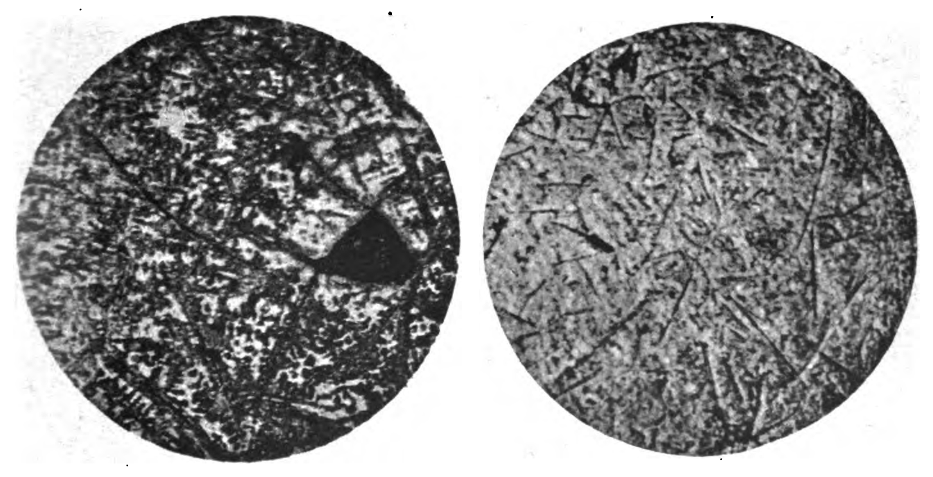
[1]) Vergl. z. B. des Verfassers: Kleingefüge des Eisens bei Dr. Burstert und Fürstenberg, Berlin 1890.

VI.

Beurtheilung des Eisens nach dem Kleingefüge.

Obwohl die vollkommene Klarlegung der Erscheinungen, welche das Kleingefüge unter dem Mikroskop bietet, erst erfolgen können wird, wenn es gelingt, die einzelnen Gefügetheilchen von einander chemisch zu trennen, so kann man doch schon jetzt folgende Regeln aufstellen:

Fig. 363. Fig. 364.



Graues Roheisen. Graues Roheisen.

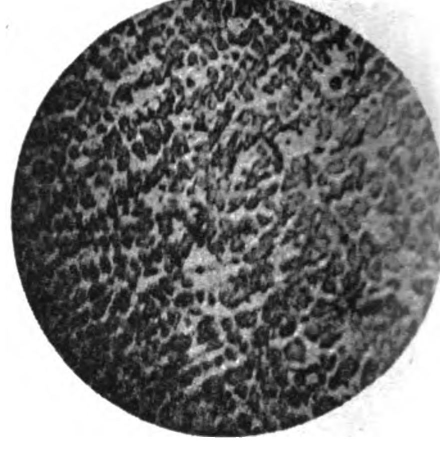
1. Graues Roheisen zeigt Grafitrisse, um welche sich das Krystalleisen gruppirt (siehe Fig. 363 und Fig. 364 und vergl. S. 194 u. f.).

2. Weisses Roheisen zeigt Mangankrystalle, um welche sich das Krystalleisen gruppirt (siehe Fig. 365, S. 886).

3. Gefeintes Roheisen zeigt nur Krystall- und Homogeneisen, ersteres mit convexen Begrenzungen (s. Fig. 366, S. 886 und vgl. S. 174 u. 221).

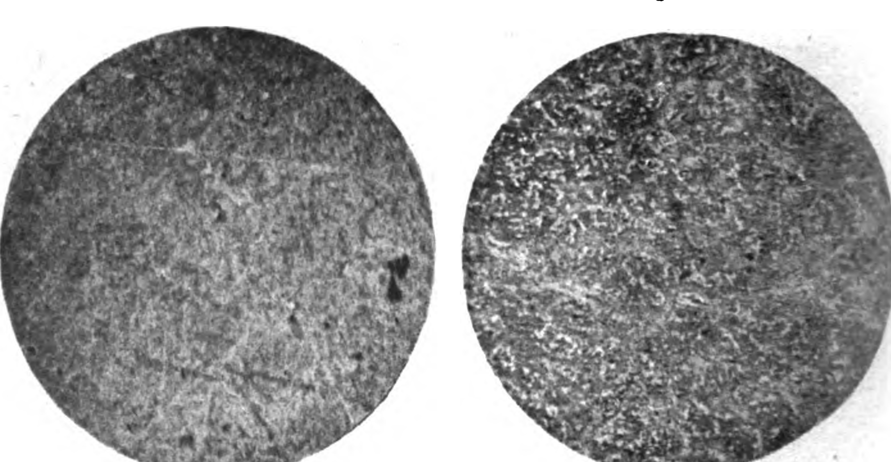
4. Schmiedbares Eisen zeigt um so grössere und häufigere Gruppen von Krystalleisen, je kohlenstoffreicher und je langsamer abgekühlt es ist, siehe Fig. 367 und Fig. 368 und vergl. S. 127 und 128.

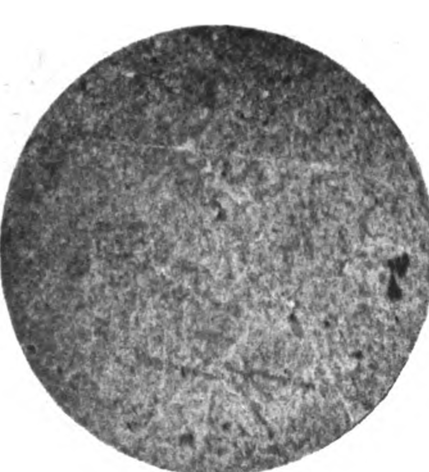
Fig. 365. Fig. 366.



Weisses Roheisen. Gefeintes Roheisen.

Fig. 367. Fig. 368.







Flussschmiedeisen. Flussstahl.

5. Schlackeneinschlüsse, Schweissfugen und Blasenräume sind als solche leicht zu erkennen, siehe Fig. 369 und Fig. 370 und vergleiche Seite 145 u. f.

6. Phosphorgehalt vergrössert die Krystalle und lockert das Gefüge, siehe Fig. 371 und vergl. S. 207.

Fig. 369.

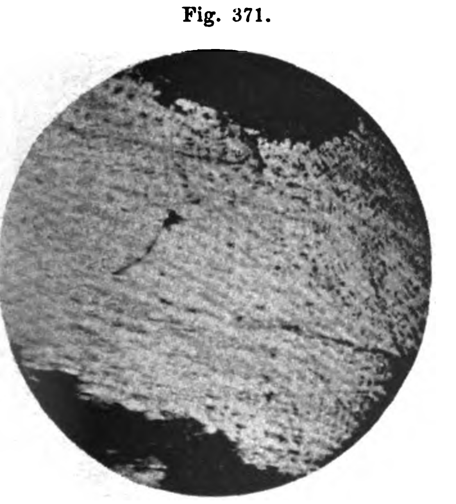
Schweisseisen.

Fig. 370.

Schlackeneinschlüsse.

7. Siliciumgehalt vergrössert und verlängert die Grafitrisse, siehe Fig. 372 und vergl. S. 194 u. f.

Fig. 371.



Phosphorreiches Eisen.

Fig. 372.

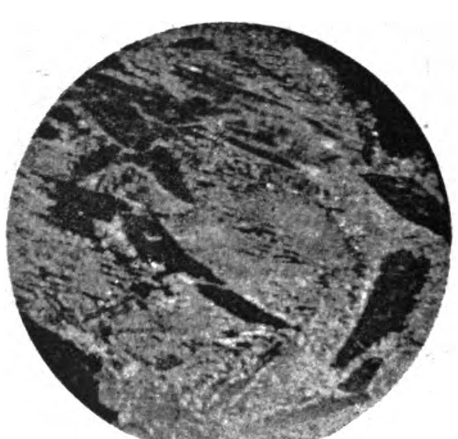


Siliciumreiches Eisen.

8. Mangangehalt ruft säulenförmige Krystalle und schliesslich die Eigenthümlichkeiten des Kleingefüges von Spiegeleisen und Ferromangan hervor, siehe Fig. 373 und Fig. 374 (S. 888) und vgl. S. 218 u. f.

9. Mangan und Phosphor gleichzeitig rufen wirre Krystallisation hervor, siehe Fig. 375 und vergl. S. 264 u. f.

Fig. 373.



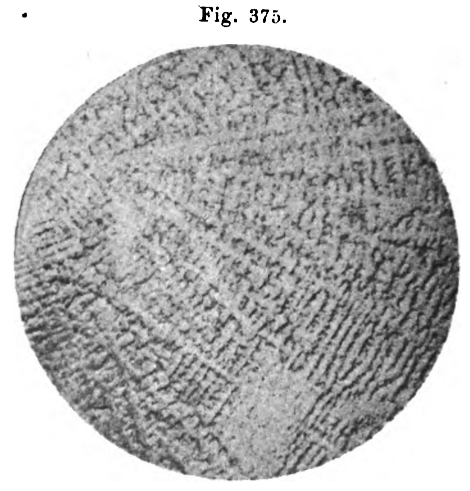
Manganhaltiges Eisen.

Fig. 374.



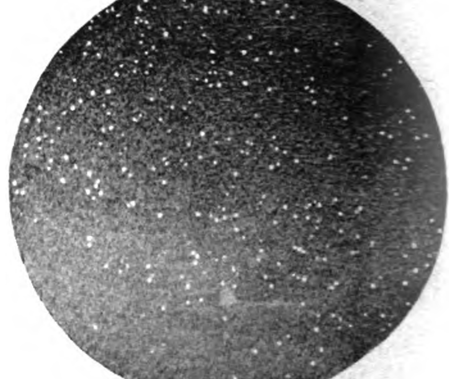
Manganreiches Eisen.

Fig. 375.



Mangan- und phosphorhaltiges Eisen.

Fig. 376.

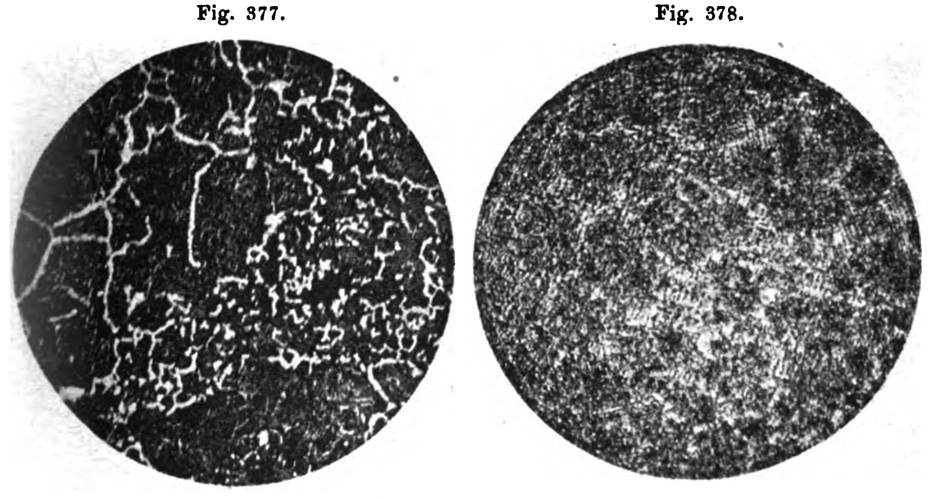


Kupferhaltiges Eisen.

10. Kupfer zeigt sich in kreisförmigen Ausscheidungen; Fig. 376 ist die Abbildung eines 2,5 Proc. Kupfer haltenden schmiedbaren Eisens. Vergl. auch S. 332.

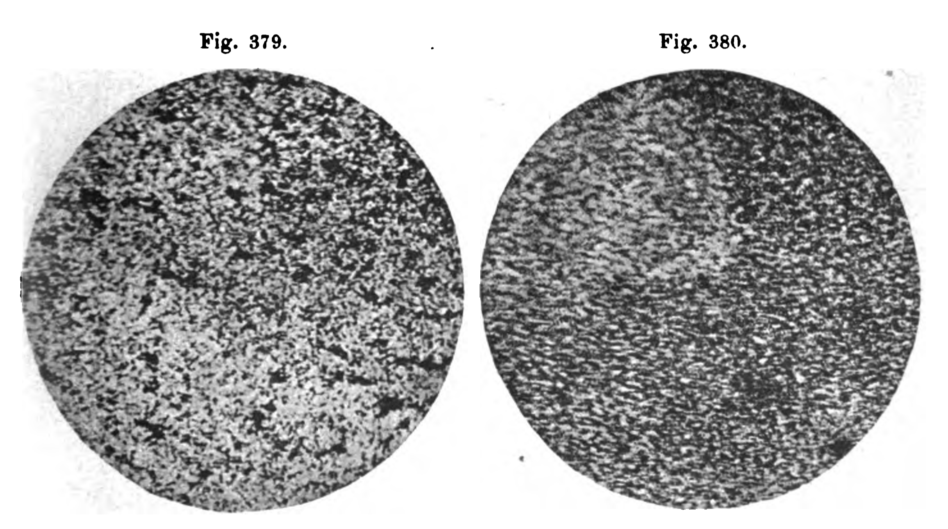
11. Gröberes (lockeres) und feineres Gefüge ist durch Vergleich zu unterscheiden. In ersterem sind die Krystalleisenkörper grösser, die

Fig. 377. Fig. 378.



Gruppenbildung von Gefügetheilen.

Fig. 379. Fig. 380.

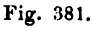


Gewalztes Flusseisen.

Homogeneisenadern stärker. Die Gruppenbildung von Gefügetheilen deutet gewöhnlich auf Lockerung durch Ueberhitzung, siehe Fig. 377 und Fig. 378 und vergl. S. 140 u. f.

12. Der Einfluss des Walzens ist theils an der Stellung der Gefügetheile, theils an der Lage und Form der Blasenräume zu erkennen, siehe Fig. 379, Fig. 380 (S. 889) und Fig. 381, und vergl. auch Stahl und Eisen 1891, Tafel XXII.

Eigenthümlich ist die Erscheinung, dass die einzelnen Krystallkörper des Flusseisens sich oft nicht, wie man erwarten sollte, parallel zur Walzenebene stellen, sondern senkrecht dazu gefunden werden.


Fig. 381.



Gewalztes Eisen mit Blasenräumen.

Dass die Blasenräume, dem Walzdruck nachgebend, eine parallele Lage zu den Druckflächen haben, wie Fig. 381 zeigt, ist nicht auffallend.

Viel bleibt noch in der Mikroskopie des Eisens zu thun übrig, aber es unterliegt keinem Zweifel, dass die Untersuchung des Kleingefüges eine wichtige Stütze für die Beurtheilung der Eigenschaften des Eisens in der Praxis werden muss und werden wird.

VII.

Schlüsse aus dem Verhalten des Kleingefüges auf die Festigkeitseigenschaften des Eisens.

Auf S. 149 u. f. ist die Festigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens und der Zusammenhang der Festigkeitseigenschaften des Eisens mit seiner chemischen Natur behandelt, auch der Einfluss der mechanischen Bearbeitung erörtert worden. In den weiteren Abschnitten wurde der Einfluss fremder Elemente auf die Festigkeitseigenschaften des reinen Kohlenstoffeisens besprochen und schliesslich im 25. Abschnitte (S. 479) ein Rückblick nach allen Richtungen gegeben. Indessen, wenn auch die Thatsachen festgestellt werden konnten, blieben die Ursachen noch unergründet. Die Untersuchungen über das Kleingefüge geben nun erst, wenn auch vorläufig noch in sehr beschränkten Grenzen, diesen Aufschluss.

A. Von fremden Bestandtheilen freies kohlenstoffhaltiges Eisen.

1. Thatsache. Mit der Zunahme an Härtungskohle nimmt auch die Festigkeit[1]) des Eisens zu, nimmt dagegen die Zähigkeit desselben ab.

Ursache. Härtungskohle bedingt allein das gleichartige Kleingefüge des Eisens (Homogeneisen, Grundmasse). Ist nur Härtungskohle vorhanden, so herrscht auf jedem Theile eines Querschnittes gleicher Widerstand. Je mehr Härtungskohle vorhanden ist, um so fester wird das Homogeneisen; denn die aus diesem Eisen gebildeten Krystalle schliessen sich um so dichter an einander, je mehr Härtungskohle sie enthalten, weil sie unter sonst gleichen Umständen (gleich schneller Abkühlung) um so kleiner werden, je mehr Härtungskohle das sie bildende Eisen enthält.

---

[1]) Hierunter wird Zerreissfestigkeit verstanden, vergl. S. 150.

Je fester die Eisenkrystalle (Körner) aber an einander schliessen, um so geringere Verschiebbarkeit gegen einander gestatten sie, um so geringer wird daher die Dehnbarkeit oder Zähigkeit des Eisens.

Im Schmiedeisen ist am wenigsten Kohle, aber was davon vorhanden ist, tritt zum grössten Theil als Härtungskohle auf. Das Schmiedeisen ist unter den schmiedbaren Eisenarten am wenigsten fest, wenn es den geringsten Kohlenstoffgehalt besitzt, aber dann am dehnbarsten; dagegen ist gehärteter Stahl, der den grössten Härtekohlengehalt hat, am festesten, aber am wenigsten dehnbar (vergl. S. 151).

2. Thatsache. Mit der Ausscheidung des Kohlenstoffes als Carbidkohle vermindert sich die Festigkeit des schmiedbaren Eisens und wächst die Zähigkeit.

Ursache. Carbidknoten sind Krystallanhäufungen von geringerer Festigkeit als Homogeneisen; je mehr sie vorhanden sind, um so mehr nimmt die Festigkeit ab. Bei langsamer Abkühlung hat kohlenstoffarmes Schmiedeisen fast gar keine Carbidknoten, kohlenstoffreicher Stahl dagegen sehr viele. Hiernach sollte man meinen, Schmiedeisen müsste fester sein als Stahl; aber die Thatsache unter Nr. 1 tritt umgekehrt wirkend entgegen und übt einen stärkeren Einfluss aus. Daher ist zwar ungehärteter Stahl fester als Schmiedeisen, aber bei weitem nicht so erheblich viel weniger fest als der gleiche Stahl nach dem Härten. Der gehärtete Stahl ist dagegen stets fester als der ungehärtete oder angelassene gleicher Zusammensetzung.

Carbidknoten sind eine andere Substanz, als das benachbarte Homogeneisen; sie haben daher nicht den gleichen Ausdehnungscoëfficienten und gestatten, namentlich in der Wärme, eine leichtere Verschiebbarkeit der Eisentheile, als wenn sie fehlten. Daher ist ein Eisen von um so grösserer Dehnbarkeit, je mehr Carbidkohle es bei sonst gleichem Kohlenstoffgehalte gegenüber einem anderen Eisen besitzt. Ungehärteter oder angelassener Stahl ist also dehnbarer als gehärteter, aber freilich nach Thatsache Nr. 1 nicht so dehnbar, als das in grösseren Krystallen erstarrende kohlenstoffarme Schmiedeisen.

3. Thatsache. Mit der Ausscheidung des Kohlenstoffes als Grafit vermindert sich die Festigkeit und wächst die Zähigkeit des Eisens.

Ursache. Grafit ist weniger fest als Eisen und trennt die Krystalle von einander (als Ueberzug im Grobgefüge), durchzieht die Krystalle und gruppirt das Krystalleisen baumartig um sich (im Kleingefüge); aber diese Gefügeanordnung, welche die Festigkeit vermindern muss, da auf dem gleichen Querschnitt um so weniger Eisen vorhanden ist, je mehr Grafit ausgeschieden war, vermehrt wegen der Verschieblichkeit der ganzen Krystalle sowohl, als ihrer einzelnen Theile die Zähigkeit.

Graues Roheisen ist weniger fest als weisses, nimmt aber oft noch Eindrücke an, welche durch Hammerschläge gegeben werden, während das weisse Roheisen mit gleichem Gesammtkohlenstoffgehalte sich beim Schlagen mit dem Hammer ganz spröde verhält.

Weisses Roheisen schliesst sich in der Erscheinung des Kleingefüges, wie in den Festigkeitseigenschaften unmittelbar an den kohlenstoffreichen, ungehärteten Stahl an.

Graues Roheisen reisst bei der Zerstörung so, dass an der Bruchoberfläche hauptsächlich Grafit zu sehen ist, weisses dagegen theils auf der Krystalloberfläche, theils durch die Krystalle.

4. Thatsache. Mit der Krystall- (Korn-) grösse nimmt die Festigkeit ab, die Dehnbarkeit zu.

Ursache. Je grösser die Eisenkrystalle (Körner) sind, um so grösser sind auf jedem Querschnitte die Flächen geringsten Widerstandes, um so leichter zerstörbar ist also der Zusammenhang, aber um so leichter verschieben sich auch vor der Zerstörung die Krystalle gegen einander und um so mehr wächst die Dehnbarkeit.

Da die Krystalle am kleinsten bei einem Kohlenstoffgehalte von etwa 1,5 Proc. sind, so ist Stahl am festesten, Schmiedeisen weniger fest, Roheisen am wenigsten fest (vergl. Thatsache Nr. 1).

Da ferner die Krystallgrösse von der Langsamkeit der Abkühlung abhängt, so ist ein langsam abgekühltes Eisen (graues Roheisen, ungehärteter Stahl) weniger fest, aber dehnbarer, als ein schnell abgekühltes (Hartguss, gehärteter Stahl).

Dieser Umstand wird noch verstärkt dadurch, dass bei langsamer Abkühlung Thatsachen 2 und 3 (Ausscheidung von Carbidkohle und von Grafit) fördernd hinzutreten.

Mechanische Bearbeitung verkleinert die Krystalle, vermehrt also die Festigkeit und vermindert die Dehnbarkeit, so lange nicht Temperaturen überschritten werden, bei denen eine Neuanordnung grösserer Krystalle stattfinden kann (vergl. S. 157 u. f.).

Draht ist daher fester als der Flusseisenblock, aus dem er hergestellt war, das Winkeleisen fester als die Rohschiene, die zu seiner Erzeugung diente.

B. Kohlenstoffhaltiges Eisen mit fremden Bestandtheilen.

a) Mit mechanisch eingemengten Bestandtheilen.

Thatsache. Eisen mit Einmengungen von Schlacken oder Glühspan ist weniger fest, aber dehnbarer als Eisen ohne diese Beimengungen.

Ursache. Schlacke oder Glühspan dringt nicht — es sei denn, dass Eisen ganz verbrennt — in die Eisenkrystalle ein, sondern überzieht und umgiebt diese. Da Schlacke und Glühspan weniger fest sind, als Eisen, so wirken sie als Querschnittsverminderung und beeinträchtigen die Festigkeit. Sie gestatten aber, wie Grafit, eine grössere Beweglichkeit der Krystalle gegen einander und befördern damit die Dehnbarkeit.

Auf mikroskopischen Schliffen ersieht man die mehr oder minder grosse Beanspruchung des Querschnittes durch Schlacke bei Schweisseisen, durch Glühspan bei verbranntem Eisen.

Im übrigen folgen die unverschlackten oder unoxydirten Eisentheile den unter A. gegebenen Regeln; daher ist ein verbrannter Stahl sowohl weniger fest als auch weniger dehnbar, als ein gesunder Stahl, aus dem er entstanden war, weil die Carbidkohle mit der Bildung von Oxydoxydul auf den Krystalloberflächen gleichzeitig zu-, die Härtungskohlenmenge abgenommen hatte, und die dehnbarste aller Eisenarten ist Schweisseisen von geringem Kohlenstoffgehalte.

Durch lange andauernde starke Erhitzung bei Luftzutritt überziehen sich die gleichzeitig an Grösse wachsenden Eisenkrystalle mit Oxydoxydul; man erhält dann ein ganz unbrauchbares Product (vergl. S. 443 u. f.).

b) Mit gaserfüllten Blasenräumen.

Thatsache. Die Festigkeit eines Eisens mit Blasenräumen sinkt verhältnissmässig zu dem Querschnitte, welchen die Blasen einnehmen; die Dehnbarkeit wächst in gleichem Verhältnisse.

Ursache. Die Blasenräume, welche durch Gaseinschlüsse im Eisen entstanden sind, liegen im Homogeneisen (vergl. S. 147), deshalb wächst die Abnahme der Festigkeit und die Zunahme der Dehnbarkeit nur verhältnissmässig zum Querschnitt; würden sie zwischen Krystalleisenkörpern auftreten, so würde die Festigkeit in stärkerem Verhältnisse abnehmen, die Dehnbarkeit in geringerem Verhältnisse zunehmen müssen.

Bei höherer Temperatur dehnen sich die Gase in den Blasenräumen aus und können dann, wenn diese abgeschlossen sind, die Festigkeit erheblich vermindern, z. B. bei Schweissblechen an Dampfkesseln zum Aufreissen der Schweissfugen Veranlassung geben.

Naturgemäss verhalten sich Fehlstellen im Eisen, wie Blasenräume, mit dem Unterschiede, dass sie mit der äusseren Luft in Verbindung zu stehen pflegen, daher durch Ausdehnung der Gaseinschlüsse nicht gepresst werden können [1]).

---

[1]) Vergleiche die Auffindung von Fehlstellen in: Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten 1892, S. 57.

c) Mit chemisch vereinigten fremden Elementen.

Thatsache. Fremde Elemente erhöhen bald, bald vermindern sie die Festigkeit des Eisens. Die Einflüsse chemisch mit dem kohlenstoffhaltigen Eisen vereinigter Elemente sind S. 483 u. f. übersichtlich zusammengestellt.

1. Erhöhung der Festigkeit.

Ursachen. Nickel und Kobalt haben an sich eine höhere Festigkeit als Eisen (verg. S. 12), erhöhen daher die Festigkeit des letzteren. Dasselbe gilt von der Zähigkeit; das Kleingefüge giebt nur insofern Aufschluss, als es zeigt, dass Nickel eine zur Bearbeitungsrichtung parallele Anordnung des Gefüges begünstigt.

Mangan erhöht die Festigkeit wegen Bindung von amorphem Kohlenstoff und von Härtungskohle bis zu gewissem Maasse, darüber hinaus tritt das grosse Krystallisationsbestreben des Mangans vermindernd hervor. Aus letzterem Grunde sinkt auch die Zähigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalte.

Sobald zum Mangan Phosphor tritt, erscheinen sich kreuzende Krystallisationen, und damit sinkt Festigkeit wie Zähigkeit.

Chrom, Wolfram und Titan verringern die Krystallgrösse und binden Kohlenstoff, wirken daher beim Zunehmen von Kohlenstoff auf Festigkeit fördernd, auf Dehnbarkeit mindernd; war die Menge des Kohlenstoffes so bedeutend, dass sich durch Chrom und Wolfram Grafitausscheidungen bildeten, so sinkt die Festigkeit.

2. Verminderung der Festigkeit.

Ursachen. Silicium verdrängt nicht nur Kohlenstoff, sondern wirkt auch auf Grafitausscheidung, bedingt also in allen Fällen Verminderung der Festigkeit; dagegen kann eine nur sehr geringe Menge Silicium auf Festigkeitserhöhung hinwirken, weil die Krystallgrösse unter sonst gleichen Umständen sinkt. Bei höherem Siliciumgehalte scheinen die einzelnen Krystallkörner von Siliciumeisenhäutchen eingeschlossen zu werden und dadurch ihren Zusammenhang zu verlieren (Faulbruch).

Phosphor vermindert stets die Festigkeit, weil er Kohlenstoff verdrängt und die Krystallgrösse vermehrt, auch auf Carbidkohlenstoffausscheidung hinwirkt. Die Verbindung der beiden letzten Eigenschaften, vermuthlich in Gemeinschaft mit der Bildung von Phosphidknoten, verringert neben der Festigkeit auch die Dehnbarkeit (Kaltbruch). Im heissen Zustande des Eisens fehlt die Knotenbildung ganz, daher ist die Festigkeit dann nicht aus den angegebenen Gründen beeinträchtigt.

Der gemeinschaftliche Einfluss von Phosphor und Mangan beruht auf der Bildung gekreuzter Krystalle.

Schwefel verdrängt ebenfalls Kohlenstoff, verringert aber die Krystallgrösse; umgekehrt wie beim Phosphor, bei dem wegen Vergrösserung der Krystalle der Einfluss mit dem Steigen des Kohlenstoffgehaltes zunimmt, sinkt der Einfluss des Schwefels mit dem Steigen des Kohlenstoffgehaltes. Sulfidknoten sind im kalten Eisen nicht vorhanden, bilden sich aber voraussichtlich bei der Erhitzung (Rothbruch).

Kupfer, welches zwar die Festigkeit als das weniger feste Metall vermindert, aber die Dehnung erhöht, scheidet sich in Kugelform aus, wirkt daher verhältnissmässig zu dem Antheil, den es am Querschnitt hat. Tritt dagegen Schwefel hinzu, so entstehen spröde Kügelchen, welche Festigkeit und Dehnung vermindern, namentlich in der Hitze, wo sie sogar schmelzen (Rothbruch).




UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06729 3004

